

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03

FACULTE DE GENIE DES PROCEDES

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

OPTION : GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT

Élimination du Bleu de Méthylène par adsorption sur les Coquilles de noix

Présenté par :

LEMOUEDDA Saddek

MADOUI Imene

Dirigé par :

Meriem ZAMOUCHE

MCB

Session : Juillet

2018-2019

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"رَبِّ أَوْزَعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي

بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ" النمل 19

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Madame **Zamouche Meriem** qui nous encadré et orienté, nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

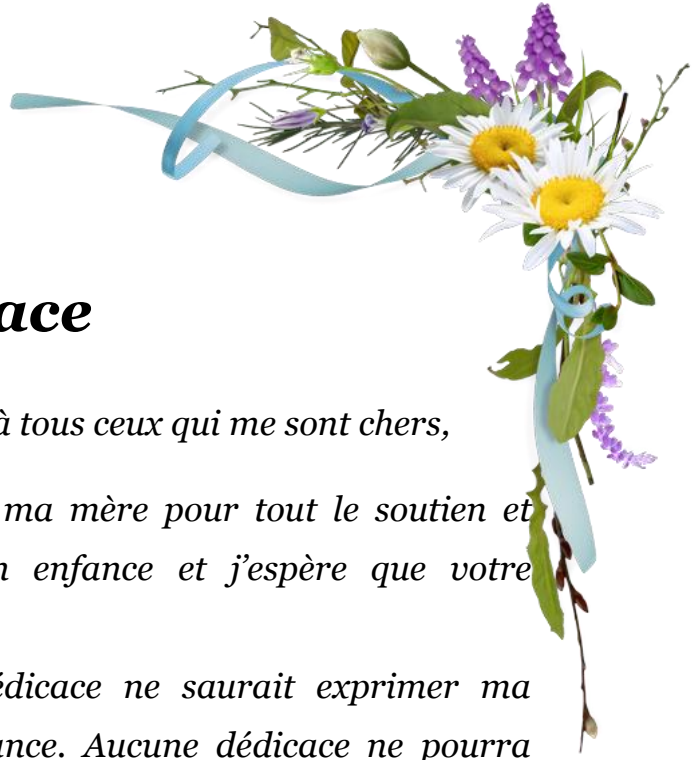
Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous n'oublierions pas de remercier tous les enseignants de la Faculté de Génie des Procédés pour leur patience et leur abnégation. Ils ont contribué à nous transmettre leur savoir pour assurer notre formation. Nous les remercions tous pour ce qu'ils sont, ce qu'ils savent et ce qu'ils donnent.

Nous souhaitons également remercier Madame **ZERDAZI RANIA** chef département de génie des procédés d'environnement qu'elle nous a accompagnée à chaque étape de notre parcours universitaire, avec ses précieux conseils.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil, leur soutien et leur encouragement et Surtout l'ingénieur **SARA Benlahrache**.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A mes adorables parents. Merci à toi ma mère pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A toi mon père, même si aucune dédicace ne saurait exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance. Aucune dédicace ne pourra compenser les sacrifices que tu as consentis à faire pour mon bien-être et mon bonheur. Je te dis, tout simplement je t'aime.

J'espère que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Je prie Dieu de vous aider et de vous donner la santé, le bonheur et une longue vie. Et pour me bénir votre satisfaction et votre obéissance.

A mes grands-parents, mes petits frères, mes petites sœurs et toute ma famille.

A ma chère binôme Madoui Imene et à toute sa famille pour tout ce qu'elle a fait pour moi et pour la réussite de ce travail.

Je dédie aussi ce modeste travail :

A tous mes amis, et à tous ceux que j'aime et à toutes les personnes qui m'ont prodigué des encouragements et se sont données la peine de me soutenir durant mes études.

A tous les chers enseignants sans aucune exception.

-Saddek-





Dédicace

Je dédie ce travail ;

A ma chère mère ; « Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte ; en témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour les sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée »

A mon cher père, « L'épaule solide, l'attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect »

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes chers frères OUSSAMA et AYMEN ; « Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé, et de réussite », et à ma tante KARIMA et mes oncles ABED EL HALIM et HACEN.

A mon collègue et mon binôme SADDEK ; et sa famille « je te dédie ce travail pour ta fidélité et ton soutien ».

A tous mes amis; à toute ma famille et à tous mes enseignants du primaire à l'université.

A tous ceux qui sont chère, proches de mon cœur, et à tous ceux qui m'aiment et qui veulent partager ma joie.

IMENE





Table des matières

Table des matières

Introduction Générale -----	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Introduction -----	4
I.2. Généralités sur les colorants -----	4
I.2.1. Définition et structure -----	4
I.3. Classification des colorants -----	5
I.3.1. Classification chimique -----	5
I.3.2. Classification tinctoriale -----	5
I.4. Utilisation des colorants -----	7
I.5. Impacts environnementaux des colorants -----	7
I.5.1. Dangers à courts termes -----	7
I.5.1.1. Eutrophisation -----	7
I.5.1.2. Sous – oxygénation -----	7
I.5.1.3. Couleur, turbidité, odeur -----	7
I.5.2. Dangers à longs termes-----	8
I.5.2.1. Persistance -----	8
I.5.2.2. Bio – accumulation -----	8
I.5.2.3. Cancer -----	8
I.6. Normes et réglementation -----	8
I.7. Bleu de méthylène -----	9
I.7.1. Définition -----	9
I.7.2. Utilisation du bleu de méthylène-----	10
I.7.3. Toxicité du bleu de méthylène -----	10
I.8. Procédés d'élimination des colorants -----	11
I.8.1. Procédés chimiques -----	11
I.8.2. Procédés physiques -----	11
I.8.3. Procédés biologiques -----	11
I.9. Adsorption -----	11
I.9.1. Définition et description général de l'adsorption -----	11
I.9.2. Type d'adsorption-----	12
I.9.2.1. Physisorption -----	12
I.9.2.2. Chimisorption -----	12

I.9.3. Mécanisme d'adsorption -----	12
I.9.4. Facteurs influençant l'adsorption -----	13
I.9.4.1. Nature de l'adsorbant-----	13
I.9.4.2. Nature de l'adsorbat -----	14
I.9.4.3. Polarité -----	14
I.9.4.4. pH-----	14
I.9.4.5. Température -----	14
I.9.4.6. Vitesse d'agitation -----	15
I.9.5. Exemples d'applications industrielles de l'adsorption -----	15
I.10. Adsorbants -----	15
I.11. Critères de choix d'adsorbants industriels -----	16
I.12. Isothermes d'adsorption -----	16
I.12.1. Classification des isothermes d'adsorption -----	17
I.12.1.1. Isothermes de type C « partition constante » -----	17
I.12.1.2. Isothermes de type L « Langmuir » -----	17
I.12.1.3. Isothermes de type H « haute affinité » -----	17
I.12.1.4. Isothermes de type S « sigmoïde » -----	17
I.13. Modèles d'isothermes d'adsorption-----	18
I.13.1. Isotherme de Langmuir -----	18
I.13.2. Isotherme de Freundlich -----	20
I.13.3. Isotherme de Temkin-----	20
I.13.4. Isotherme de Dubinin et Radushkevich-----	21
I.13.5. Isotherme de Kiselev -----	22
I.13.6. Isotherme de Fowler-Guggenheim -----	22
I.14. Modèles de la cinétique d'adsorption-----	23
I.14.1. Modèle de pseudo-premier ordre -----	23
I.14.2. Modèle de pseudo-second ordre -----	24
I.14.3. Modèle d'Elovich-----	24
I.14.4. Modèle de Boyd -----	25
I.14.5. Modèle d'intraparticulaire (Weber et Morris) -----	25
I.15. Synthèse de quelques travaux -----	26
I.16. Conclusion -----	28
Chapitre II : Partie expérimentale	
II.1. Introduction-----	29

II.2. Coquilles de noix	29
II.3. Préparation de l'adsorbant	30
II.3.1. Broyage.....	30
II.3.2. Tamisage	30
II.4. Caractérisation des coquilles de noix	31
II.4.1. Estimation de la capacité d'adsorption des CN par l'indice de Bleu de Méthylène et l'indice d'iode.....	32
II.4.1.a. Détermination de l'indice du Bleu de Méthylène.....	32
II.4.1.b. Détermination de l'indice d'iode.....	33
II.4.2. Détermination du point de charge zéro pH_{PZC}	35
II.4.3. Détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm -	36
II.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge	38
II.4.4.1. Principe.....	38
II.5. Matériels et produits	41
II.5.1. Matériels.....	41
II.5.2. Produits.....	41
II.6. Méthodologie expérimentale	42
II.6.1. Préparation des solutions.....	42
II.6.2. Processus d'adsorption	42
II.6.3. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène	43
II.6.4. Calcul de la quantité adsorbée.....	44
II.6.5. Calcul du pourcentage d'élimination	44
II.7. Méthode d'analyse	44
II.7.1. Spectrophotomètre UV visible	44
II.7.1.1. Loi de Beer-Lambert	45
II.7.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale	45
II.7.1.3. Courbe d'étalonnage	46
II.8. Conclusion	47

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	48
III.2. Effet des paramètres opératoires	48
III.2.1. Effet de la masse et temps de contact	48
III.2.2. Effet de la concentration	50
III.2.3. Effet de la température	52
III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	54

III.2.5. Effet du pH-----	56
III.2.6. Effet des sels-----	59
III.3. Conclusion -----	61
Chapitre IV : Modélisation des isothermes et cinétiques d’adsorption	
IV.1. Introduction-----	63
IV.2. Isothermes d’adsorption-----	63
VI.2.1. Isotherme de Langmuir -----	64
IV.2.2. Isotherme de Freundlich -----	68
IV.2.3. Isotherme de Temkin -----	70
IV.2.4. Isotherme de Dubinin et Radushkevich -----	71
IV.2.5. Isotherme de Kiselev -----	73
IV.2.6. Isotherme de Fowler–Guggenheim -----	74
IV.3. Modèles cinétiques d’adsorption-----	75
IV.3.1. Modèles de pseudo-premier, pseudo-second ordre et Elovich -----	75
IV.3.2. Modèles de Boyd et Weber et Morris -----	78
IV.4. Paramètres thermodynamique -----	80
IV.5. Conclusion-----	82
Conclusion générale -----	83
Référence bibliographique	
Annexe	



Liste des Figures

Liste des Figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1 Principaux groupes des colorants selon la classification chimique. ----- 6

Figure I-2 Principaux groupes des colorants selon la classification tinctoriale. ----- 6

Figure I-3 Structure moléculaire de BM. ----- 9

Figure I-4 Mécanisme d'adsorption d'un soluté lors l'adsorption sur un matériau microporeux. ----- 13

Figure I-5 Coupe transversale d'un solide poreux, (a) – pores fermés; (b) et (f) – pores ouverts seulement à une extrémité; (c), (d) et (g) – pores ouverts; (e) – pores ouverts aux deux extrémités. ----- 16

Figure I-6 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. ----- 18

Figure I-7 Modèle d'adsorption en monocouche. ----- 19

Figure I-8 Modèle d'adsorption multicouches. ----- 20

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II-1 Images des noix avec la brou et coquille..... 30

Figure II-2 Les coquilles de noix après le broyage..... 30

Figure II-3 Tamiseur utilisé (de 125µm de diamètres). 31

Figure II-4 Différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des coquilles de noix..... 31

Figure II-5 Agitation pendant 48 h pour déterminer pH_{PZC} 35

Figure II-6 Représentation graphique du point de charge zéro pH_{PZC} 36

Figure II-7 Titrage des fonctions de surfaces. 38

Figure II-8 Appareillages d'infrarouge. 38

Figure II-9 Spectre infrarouge des coquilles de noix avant l'adsorption de BM. 39

Figure II-10 Spectre infrarouge des coquilles de noix après l'adsorption de BM. 39

Figure II-11 Dispositif expérimental d'adsorption de BM par les CN..... 43

Figure II-12 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre. 45

Figure II-13 Appareil de spectrophotomètre UV-Visible. 46

Figure II-14 Spectre d'absorption du bleu de méthylène..... 46

Figure II-15 Courbe d'étalonnage de BM..... 47

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III-1 Évolution de la quantité de BM adsorbée par les coquilles de noix pour différentes masses d'adsorbant. ($V=100$ mL, $C_0=15$ mg/L, $w = 300$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$). 49

Figure III-2 Evaluation du pourcentage d'élimination de BM pour différentes masses de CN ($V = 100$ mL, $C_0 = 15$ mg/L, $w = 300$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$). 49

Figure III-3 Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de BM ($V = 100$ mL, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$). 51

Figure III-4 Evaluation du pourcentage d'élimination du BM pour différentes concentrations initiales ($V = 100$ mL, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$). 51

Figure III-5.a Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps a différentes températures ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL). 52

Figure III-5.b Variation de la quantité maximale adsorbée du BM par CN a différentes températures ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL). 53

Figure III-6 Pourcentage d'élimination du BM en fonction de la température de milieu ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL). 53

Figure III-7.a Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 100$ mL). 54

Figure III-7.b Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM par les CN ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 100$ mL). 55

Figure III-8 Pourcentage d'élimination de colorant en fonction de la vitesse d'agitation 55

Figure III-9.a Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les coquilles de noix ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 400$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 100$ mL). 56

Figure III-9.b Evolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de CN en fonction du temps pour différents pH ($C_0 = 15$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $w = 400$ tr/min).. 57

Figure III-10 Pourcentage d'élimination de colorant en fonction du pH de la solution 57

Figure III-11 Charge de surface d'adsorbant en fonction de pH de la solution. 58

Figure III-12.a Effet des sels sur la quantité adsorbée de bleu de méthylène par les coquilles de noix ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min). 59

Figure III-12.b Effet de sel (KCl) sur l'adsorption de BM par les CN ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min). 60

Figure III-13 Pourcentage d'élimination de BM en fonction des concentrations de KCl ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min). 60

Chapitre IV : Modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption

Figure IV-1 Isothermes d'adsorption de BM par les CN à différentes températures 20, 30 et 40°C. 64

Figure IV-2 Modélisation des isothermes d'adsorption par les cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures. 65

Figure IV-3 Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich à différentes températures. 68

Figure IV-4 Comparaison entre l'isotherme expérimentale et celles prédites par le modèle de Freundlich et Langmuir à 20°C. 70

Figure IV-5 Modélisation des isothermes d'adsorption de BM par les CN par l'équation de Temkin. 71

Figure IV-6 Modélisation des données d'équilibre d'adsorption de BM par les CN selon l'équation de Dubinin et Radushkevich à 20°C. 72

Figure IV-7 Modélisation d'adsorption de BM par les CN à 20°C selon l'équation de Kiselev. 73

Figure IV-8 Modélisation d'isotherme d'adsorption de Bleu de Méthylène par les coquilles de noix selon l'équation de Fowler-Guggenheim à 20°C. 74

Figure IV-9 Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM par les CN à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre à différentes concentrations initiales. 75

Figure IV-10 Modélisation d'adsorption du BM par les CN à l'aide du modèle de pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales. 76

Figure IV-11 Modélisation d'adsorption de BM par les CN à 20°C selon Elovich à différentes concentrations initiales. 76

Figure IV-12 Evaluation du Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales à 20°C. 78

Figure IV- 13 Variation de quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes concentrations initiales de BM à 20°C. 79

Figure IV-14 Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption de Bleu de Méthylène par les coquilles de noix. 81



Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	5
Tableau I-2 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.	9
Tableau I-3 Caractéristiques du bleu de méthylène.	10
Tableau I-4 Les cinq formes de Langmuir.	19

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II-1 Fonction de surface des coquilles de noix.	37
Tableau II-2 Fonctions détectées par FTIR à la surface des coquilles de noix avant et après adsorption de BM.	40
Tableau II-3 Caractérisations des produits chimiques utilisés.	42


Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 Temps d'équilibre pour différentes masses d'adsorbant.	49
--	----

Chapitre IV : Modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption

Tableau IV-1 Coefficients de corrélation et paramètres des cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures.	66
Tableau IV-2 Favorabilités à différentes températures pour les cinq formes linéaires de Langmuir.	67
Tableau IV-3 Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Freundlich.	69
Tableau IV-4 Paramètres et les coefficients de déterminations du modèle de Temkin.	71
Tableau IV-5 Paramètres et coefficient de détermination du modèle de Dubinin et Radushkevich à 20°C.	72
Tableau IV-6 Paramètres du modèle de Kiselev.	73
Tableau IV-7 Paramètres d'adsorption du BM par les CN à 20°C selon le modèle de Fowler-Guggenheim.	74
Tableau IV-8 Paramètres et coefficients de détermination des modèles de pseudo premier, second ordre et Elovich.	77

Tableau IV-9 Paramètres et coefficients de détermination du modèle de Weber et Morris pour les différentes concentrations à 20°C.	79
Tableau IV-10 Paramètres thermodynamiques.....	81



*Nomenclature et
abréviations*

Nomenclature et Abréviations

<u>Symbole</u>	<u>Unité</u>	<u>Désignation</u>
a	[mg/g.min]	Constante du modèle d'Elovich.
A	-	Absorbance.
A_{BM}	[A ²]	Encombrement d'une molécule du bleu de méthylène
b	[g/mg]	Constante de désorption.
BM	-	Bleu de méthylène.
BPC	-	Biphényles polychlorés.
B_t	-	Fonction mathématique de F.
c	[mg/g]	Paramètre de l'équation de Weber et Morris.
C₀	[N]	Concentration initiale de la solution d'I ₂ .
CA	-	Charbon actif.
CBG	-	Matériaux carbonés à base de glycérol.
C_e	[mg/L]	Concentration à l'équilibre.
C_i	[mg/L]	Concentration initiale de solution du bleu de méthylène.
CN	-	Coquilles de noix.
C_r	[mg/L]	Concentration résiduelle de solution du bleu de méthylène.
C_{théo}	[mole/L]	Concentration théorique de Na ₂ S ₂ O ₃ .
DBO₅	[mg/L]	Demande biochimique en oxygène pendant cinq jours.
DCO	[mg/L]	Demande chimique en oxygène.
D-R	-	Dubinini et Radushkevich.
E	[J/mole]	Energie moyenne d'adsorption.
E	[%]	Pourcentage d'élimination.
F	-	Fraction adsorbée du soluté aux différents temps.
FTIR	-	Spéctroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectrométrie (Fourier Transform InfraRed spectroscopy).
G I	[meq/g]	Acide carboxylique fort.
G II	[meq/g]	Lactone et acide carboxylique faible.
G III	[meq/g]	Hydroxyle et phénol.
h	[mg/g.min]	Vitesse initial d'adsorption.

Nomenclature et Abréviations

I	-	Intensité de la lumière transmise.
I₀	-	Intensité initiale de la lumière traversée.
I_{BM}	[mg/g]	Indice du bleu de méthylène.
IR	-	Infrarouge.
IUPAC	-	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).
K	[L/mg]	Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption.
K₁	[L/mg]	Constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev
K₁	[1/min]	Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre.
K₂	[g/mg.min]	Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre.
K_d	[L/Kg]	Coefficient de distribution.
K_{DR}	[mole ² /J ²]	Constante d'isotherme de D-R.
K_F	[mg ^{1-(1/n)} .L ^{1/n} /g]	Coefficient de Freundlich.
K_{FG}	[L/mg]	Constante d'isotherme de Fowler-Guggenheim.
K_i	[mg/g.min ^{1/2}]	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.
K_n	[L/(mole.s)]	Constante d'équilibre de formation de complexe entre molécules voisines.
K_P	[L/Kg]	Coefficient de partage.
K_T	[L/mg]	Constante de Temkin.
L	[cm]	Epaisseur de la cellule de mesure (cuve).
M	[g/mole]	Masse molaire.
m	[g]	masse.
M_{BM}	[g/mole]	Masse molaire du bleu de méthylène.
M_{I2}	[g/mole]	Masse molaire d'I ₂ .
n	-	Constante de Freundlich.
N₀ V₀	[meq/g]	Nombre d'équivalent-gramme avant la réaction.
N_A	-	Nombre d'Avogadro.
N_{BM}	-	Nombre maximal de molécules adsorbées nécessaire pour couvrir la surface des coquilles de noix par une seule couche monoléculaire.
n_{eqR}	[meq/g]	Nombre d'équivalent-gramme ayant réagi.
N_f V₀	[meq/g]	Nombre d'équivalent-gramme après la réaction.

Nomenclature et Abréviations

pH	-	Potentiel hydrogène
pH_{final}	-	Potentiel hydrogène final.
pH_{initial}	-	Potentiel hydrogène initial.
pH_{PZC}	-	Potentiel hydrogène du point de charge zéro.
pKa	-	Constante d'acidité
q_e	[mg/g]	Quantité adsorbée à l'équilibre.
q_t	[mg/g]	Quantité adsorbée au temps t.
Q_{I2}	[mg/g]	Capacité d'adsorption d'I ₂ ou indice d'iode.
q_m	[mg/g]	Capacité maximale d'adsorption théorique.
Q_m	[mg/g]	Capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène.
R	[J/mole.K]	Constante des gaz parfaits.
R_L	-	Facteur de séparation (ou paramètre d'équilibre).
S_{BM}	[m ² /g]	Surface spécifique estimée par la capacité maximale d'adsorption des CN.
T	[K]	Température.
t	[min]	temps.
t_e	[min]	temps d'équilibre.
V	[mL]	Volume de solution du bleu de méthylène.
V_{I2}	[mL]	Volume d'iode dosé.
VM	-	Vert de malachite.
V_{théo}	[mL]	Volume théorique de Na ₂ S ₂ O ₃ à l'équivalence.
W	[KJ/mole]	Energie d'interaction entre les molécules adsorbées de
w	[tr/min]	Vitesse d'agitation.
Z		Nombre de voisin les plus proches
ΔG	[J/mole]	Enthalpie libre.
ΔH	[J/mole]	Enthalpie.
ΔQ	[J/mole]	Variation d'énergie d'adsorption.
ΔS	[J/mole.K]	Entropie.
ε	[J/mole]	Le potentiel de Polanyi.
ε	[L/mole.cm]	Coefficient d'extinction molaire.
θ	-	Taux de recouvrement.



Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution de l'environnement est l'un des plus grands problèmes auxquels le monde est confronté aujourd'hui. Elle s'accroît d'année en année et cause des dommages graves et irréparables à la Terre. La pollution de l'environnement comprend trois types de pollution de base, à savoir : l'air, l'eau et le sol. Parmi celles-ci, les causes de la pollution de l'eau sont les rejets industriels, l'utilisation excessive de pesticides, les engrais dans le secteur agricole, les résidus pharmaceutiques et la mise en décharge des déchets ménagers. Différents composés organiques tels que les solvants, les dioxines, les dibenzofuranes, les pesticides, les biphényles polychlorés (BPC), les chlorophénols et les colorants sont présents dans les eaux contaminées. Les colorants contribuent fortement à la pollution de l'eau car la plupart des industries les utilisent, de plus ces derniers sont retrouvés par la suite dans les rejets d'eaux usées industrielles. Certains des colorants sont souvent difficiles à se décomposer dans l'eau car ils ont des structures moléculaires complexes qui les rendent plus stables à la lumière et résistants à la biodégradation [1].

L'utilisation de colorants naturels pour la teinture des textiles est pratiquée depuis 5000 ans. La découverte de colorants synthétiques a été déclarée au 19^{ème} siècle, ce qui a minimisé l'utilisation de colorant naturel. Les colorants synthétiques peuvent être produits en grande partie et peuvent être utilisés dans diverses industries telles que les tissus, le cuir, le papier, les aliments, les cosmétiques, la recherche agricole, les produits pharmaceutiques et la galvanoplastie. Ils peuvent être regroupés en différentes classes : colorants acide, basique, direct, dispersé, métallique, mordant, pigment, réactif, au soufre et en cuve, qui reflètent leur comportement macroscopique ainsi que leurs fonctionnalités prédominantes. Plus de 7×10^5 tonnes de colorant sont produites chaque année dans le monde, il est estimé que 10-15 % des colorants sont perdus dans les eaux usées au cours des processus de fabrication et d'application [1].

De nombreux traitements et technologies ont été étudiés et appliqués pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, tels que l'adsorption, la coagulation-floculation, la filtration, les processus d'oxydation avancés, l'échange d'ions, le traitement biologique et la séparation membranaire. L'adsorption à la surface du charbon actif (CA) est l'une des solutions les plus attrayantes et les plus polyvalentes pour éliminer les polluants organiques et

inorganiques des eaux usées [2].

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industrielle possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature [3].

Dans ce travail, nous étudions l'élimination du Bleu de Méthylène (BM), colorant basique, à partir des solutions aqueuses par adsorption sur un support préparé à partir des coquilles de noix (CN). Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- ✎ Le premier chapitre présente une revue bibliographique qui comprend leurs généralités sur les colorants, leurs classifications, leurs utilisations et ses impacts environnementaux. Un aperçu sur le Bleu de Méthylène avec son utilisation et sa toxicité. La description générale du phénomène d'adsorption, la présentation des différentes équations d'isothermes et modèles cinétiques, ainsi qu'une synthèse de quelques travaux dans le même cadre d'adsorption du bleu de méthylène.
- ✎ Le deuxième chapitre présente la description de la procédure expérimentale, les différentes caractéristiques de coquilles de noix utilisée comme adsorbant, les matériels et réactifs utilisés et les méthodes d'analyses du bleu de méthylène.
- ✎ Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus lors de l'élimination du BM par adsorption sur les CN. L'effet des paramètres opératoires est exposé à savoir l'effet de la masse d'adsorbant, l'effet de la concentration initiale de colorant, l'effet de la température, l'effet de pH, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la salinité.
- ✎ Enfin, dans le quatrième chapitre une étude de la modélisation des cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix par les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre, modèle d'Elovich et les modèles de Boyd et Weber et Morris a été exposée afin d'identifier le mécanisme d'adsorption. Les équilibres isothermes d'adsorption de BM par les CN tels que Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich, Kiselev et Fowler-

Guggenheim sont déterminés, discutés et modélisés dans le but de trouver les modèles les plus adéquats.



Chapitre I

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et se rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos émotions. Elle modifie généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [4].

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous donnons en premier lieu une description des colorants, leurs effets sur l'environnement et la santé humaine, la classification des colorants et les techniques utilisées pour leurs éliminations des eaux puisqu'ils peuvent devenir toxiques après leurs rejets dans la nature.

Dans un deuxième lieu, les principes de base concernant l'adsorption, les types d'adsorption ainsi que les isothermes d'adsorption et les modèles cinétiques employés pour décrire l'adsorption sont exposés.

I.2. Généralités sur les colorants

I.2.1. Définition et structure

Le colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant [5]. Elle possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude d'être fixée sur un support tel qu'un textile [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [7].

Tableau I-1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [8].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, produits alimentaires, papier, etc.).

I.3.1. Classification chimique

Le système le plus approprié pour la classification des colorants est la structure chimique, ce qui présente de nombreux avantages. Tout d'abord, il identifie facilement les colorants comme appartenant à un groupe qui possède des propriétés caractéristiques, par exemple, les colorants azoïques (forts) et les colorants anthraquinoniques (faibles, chers). Deuxièmement, il y a un nombre gérable de groupes de produits chimiques (environ une douzaine). Plus important encore, il s'agit de la classification la plus utilisée à la fois par le chimiste des colorants synthétiques et par le technologue en colorants. Ainsi, les chimistes et les technologues peuvent facilement identifier des phrases telles que jaune azoïque, rouge anthraquinone et bleu de phtalocyanine [9].

I.3.2. Classification tinctoriale

Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis de la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises

pour ce genre d'industrie. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définissent par leurs auxochromes [10]. Les principales classes des colorants selon la classification chimique et tinctoriale sont présentées sur les Figures I-1 et I-2.

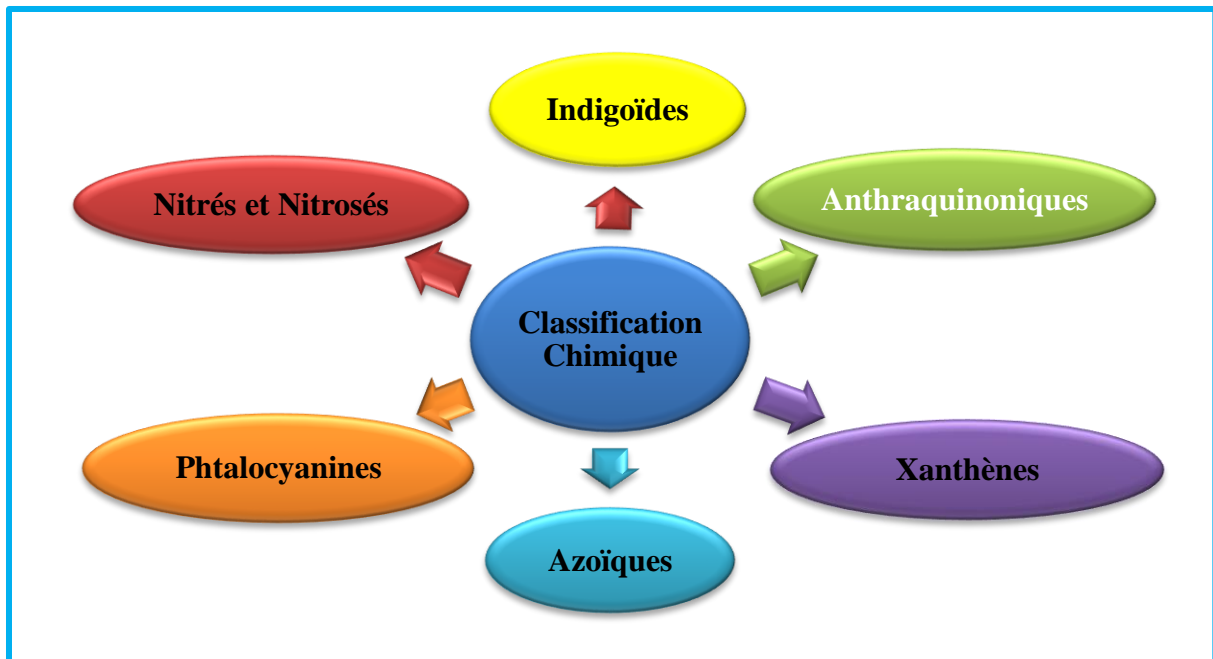


Figure I-1 Principaux groupes des colorants selon la classification chimique.

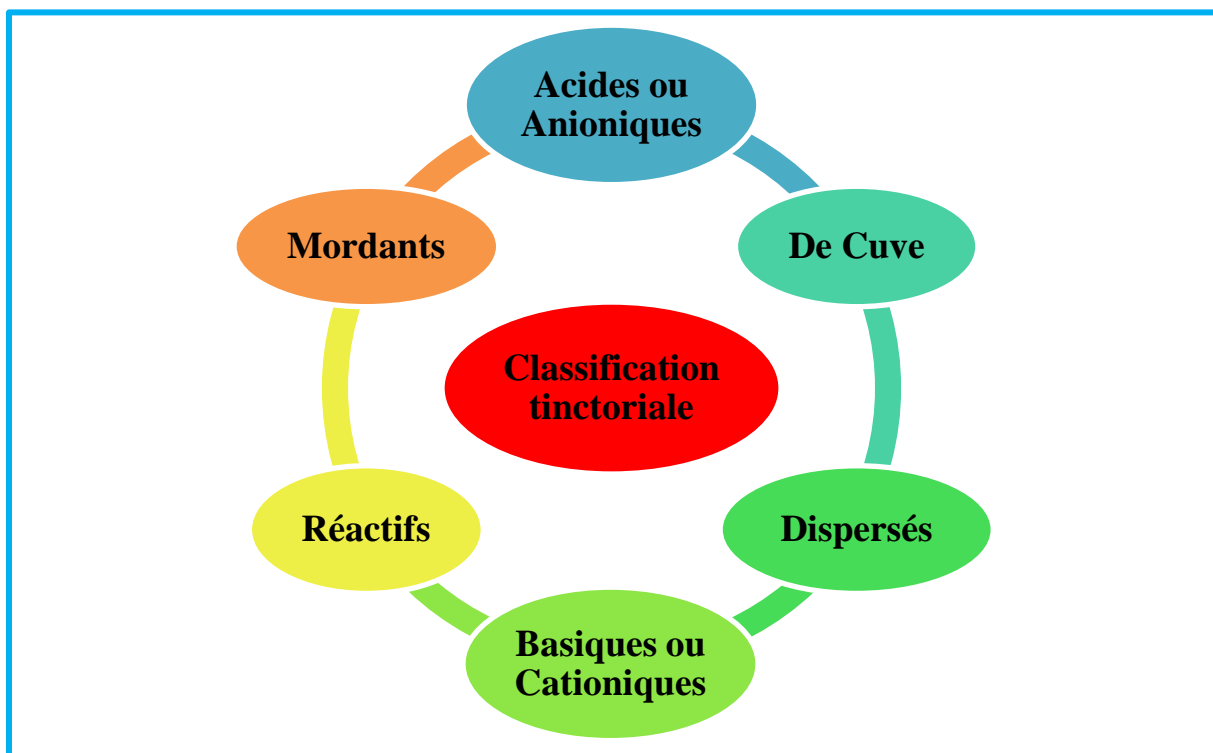


Figure I-2 Principaux groupes des colorants selon la classification tinctoriale.

I.4. Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont :

- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs) ;
- L'imprimerie (encre, papier) ;
- L'industrie des bâtiments (matériaux de construction, peintures, céramique) ;
- L'industrie automobile (carburants, huiles...etc) ;
- L'industrie des matériaux plastiques (pigments) ;
- Les industries textiles.

I.5. Impacts environnementaux des colorants**I.5.1. Dangers à courts termes****I.5.1.1. Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de ces derniers et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [10].

I.5.1.2. Sous – oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Il a été estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [10].

I.5.1.3. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Une coloration peut être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [10].

I.5.2. Dangers à longs termes**I.5.2.1. Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques...[10].

I.5.2.2. Bio – accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [10].

I.5.2.3. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [10].

I.6. Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le Tableau I-2 précise les limites réglementaires de ces rejets. Certaines substances à risques ont été réglementées par le législateur européen, et parfois par les législateurs nationaux, afin d'imposer aux professionnels des obligations visant à protéger le consommateur [3].

Tableau I-2 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [11].

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENES INSTALLATION
Température	°C	30	35
PH	-	5.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0.4	0.5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

I.7. Bleu de méthylène

I.7.1. Définition

Le Bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine, de nature cationique, il existe sous forme de poudre verte foncée, à divers états d'hydratation : monohydrate, dihydrate, trihydrate et pentahydrate, le plus courant c'est le trihydrate. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [12]. La Figure I-3 représente la structure moléculaire du bleu de méthylène.

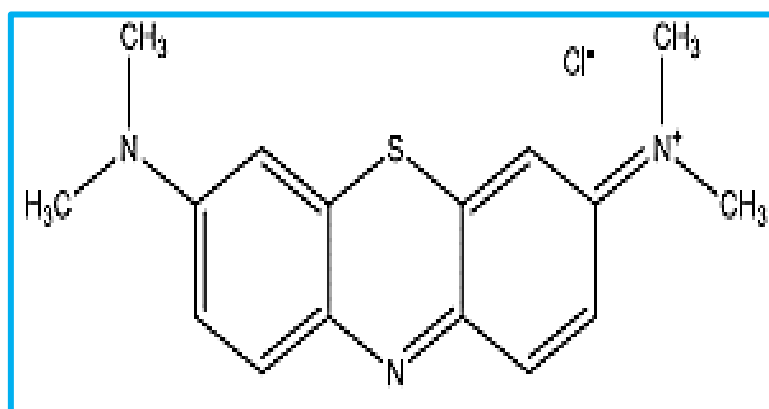


Figure I-3 Structure moléculaire de BM.

Tableau I-3 Caractéristiques du bleu de méthylène.

Propriétés	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Dénomination	Bleu de Méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Solubilité dans l'eau	40 g/L à 20°C
Longueur d'onde	664 nm
pKa	3.8
M (g/mole)	319.85

I.7.2. Utilisation du bleu de méthylène

Le Bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [13]. Parmi certaines utilisations de ce composé :

- ◆ Un photo-sensibilisateur actif et est utilisé au cours de la thérapie photodynamique des tumeurs malignes [14] ;
- ◆ Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [15] ;
- ◆ Un colorant de base largement utilisé pour la teinture et l'impression du coton, de la soie, etc [16] ;
- ◆ Utilisé comme colorant médicinal en raison de ses propriétés antiseptiques [16] ;
- ◆ Couramment utilisé pour la détermination de la surface spécifique des matériaux en milieu aqueux [17].

I.7.3. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du Bleu de Méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à

l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est élevée. Le Bleu de Méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [13]. L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.8. Procédés d'élimination des colorants

Selon le décret exécutif n° 06-141, les effluents textiles doivent être traités avant d'être rejetés dans le milieu aquatique. Pour cela il y a plusieurs procédés de traitement qui peuvent être utilisés, on cite [18] :

I.8.1. Procédés chimiques

- ↪ Oxydation (oxygène de l'air, ozone, oxydants sous forme de NaOCl et H₂O₂) ;
- ↪ Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- ↪ Méthodes complexométriques ;
- ↪ Echange d'ion.

I.8.2. Procédés physiques

- ↪ Adsorption ;
- ↪ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- ↪ Filtration membranaire (osmose inverse, microfiltration...).

I.8.3. Procédés biologiques

- ↪ Traitement aérobie ;
- ↪ Traitement anaérobie.

I.9. Adsorption

I.9.1. Définition et description générale de l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des

domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [19].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les solides est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbat dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption [5].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [8], [20].

I.9.2. Type d'adsorption

I.9.2.1. Physisorption

La physisorption ou adsorption physique est un phénomène réversible [21]; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures [22], et est caractérisé par une énergie d'adsorption faible qui est de l'ordre de quelques Kilocalories par mole [23]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces dites de Van der Waals [24].

I.9.2.2. Chimisorption

Contrairement à la physisorption, la chimisorption ou adsorption chimique est généralement une réaction irréversible produisant une modification des molécules adsorbées [21]. Elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures [25]. Les molécules adsorbées ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [24]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [26].

I.9.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I-4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [27].

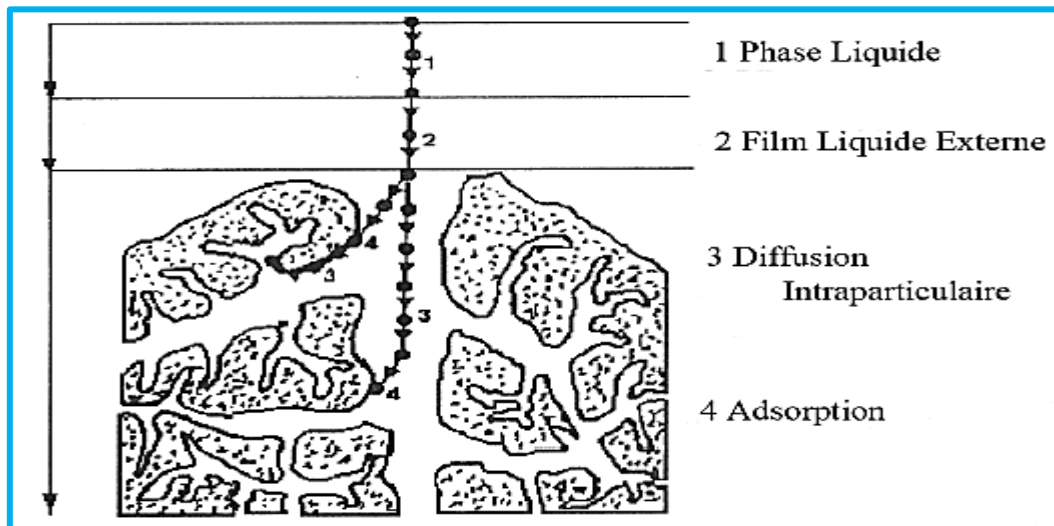


Figure I-4 Mécanisme d'adsorption d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [27].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [19] :

- ↪ Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- ↪ Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe) ;
- ↪ Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- ↪ Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

I.9.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

I.9.4.1. Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes étant les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé [28].

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont les suivants :

- **Surface spécifique** : Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimé en m^2/g), la quantité de la substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface

adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [29].

- **La taille et la forme des particules** : La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande [20], [25].

- **La dureté et la résistance des particules** : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération [28].

I.9.4.2. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNEDLIUS : «Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée» [6], [28], [29].

I.9.4.3. Polarité

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [28].

I.9.4.4. pH

Le pH est un facteur important dans l'étude d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître le pouvoir d'adsorption à différents pH. L'effet du pH a parfois des effets non négligeables sur l'efficacité d'adsorption [30].

I.9.4.5. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température qui définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption [20].

I.9.4.6. Vitesse d'agitation

L'agitation de la solution permet de véhiculer l'adsorbat vers la surface d'adsorbant, par contre une agitation excessive ne laisserait pas le temps suffisant aux interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [31].

I.9.5. Exemples d'applications industrielles de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses, parmi ces applications on cite [22] :

- o La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- o Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux et la purification des jus sucrés ;
- o Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- o Le raffinage des produits pétroliers ;
- o La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- o La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- o La décoloration des liquides ;
- o La chromatographie.

I.10. Adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les argiles. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [32].

Généralement, pour qu'un matériau adsorbant soit intéressant pour des applications industrielles, il faut qu'il possède une importante capacité d'adsorption. Cette capacité d'adsorption est liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants sont ceux qui possèdent un réseau poreux très développé ainsi qu'une surface spécifique importante[33].

Le réseau poreux d'un adsorbant est généralement constitué de pores de tailles différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'IUPAC est fondée sur leur taille. Selon cette classification, il existe trois types de pores [33] :

- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm ;

- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

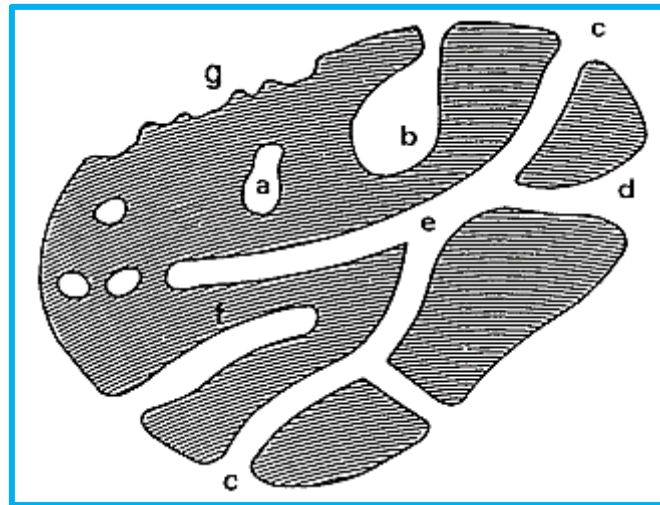


Figure I-5 Coupe transversale d'un solide poreux, (a) – pores fermés; (b) et (f) – pores ouverts seulement à une extrémité; (c), (d) et (g) – pores ouverts; (e) – pores ouverts aux deux extrémités [34].

I.11. Critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [28] :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité ;
- Sélectivité élevée ;
- Résistance physique ;
- Inertie chimique ;
- Aptitude à être régénéré facilement ;
- Prix peu élevé.

I.12. Isothermes d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante [23].

I.12.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et al. (1974) ont proposé une modélisation générale des isothermes d'adsorption, dans laquelle quatre cas particuliers sont maintenant utilisés comme les quatre formes principales d'isotherme couramment observées [35].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [5], [22] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

I.12.1.1. Isothermes de type C « partition constante »

La courbe est une ligne d'origine zéro. Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé restant en solution et celle adsorbée sur le solide est le même quelle que soit la concentration. Ce rapport est généralement appelé "coefficient de distribution" ou "coefficient de partage" : K_d ou K_P (L/kg) [35].

I.12.1.2. Isothermes de type L « Langmuir »

Ce type indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [22], à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [10].

I.12.1.3. Isothermes de type H « haute affinité »

Ce type est un cas particulier de type « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide [20], c'est-à-dire les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [8].

I.12.1.4. Isothermes de type S « sigmoïde »

Enfin, l'isotherme de type « S » décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [6]. Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant

polaire et dans un solvant polaire (exemple : phénol sur alumine) [22].

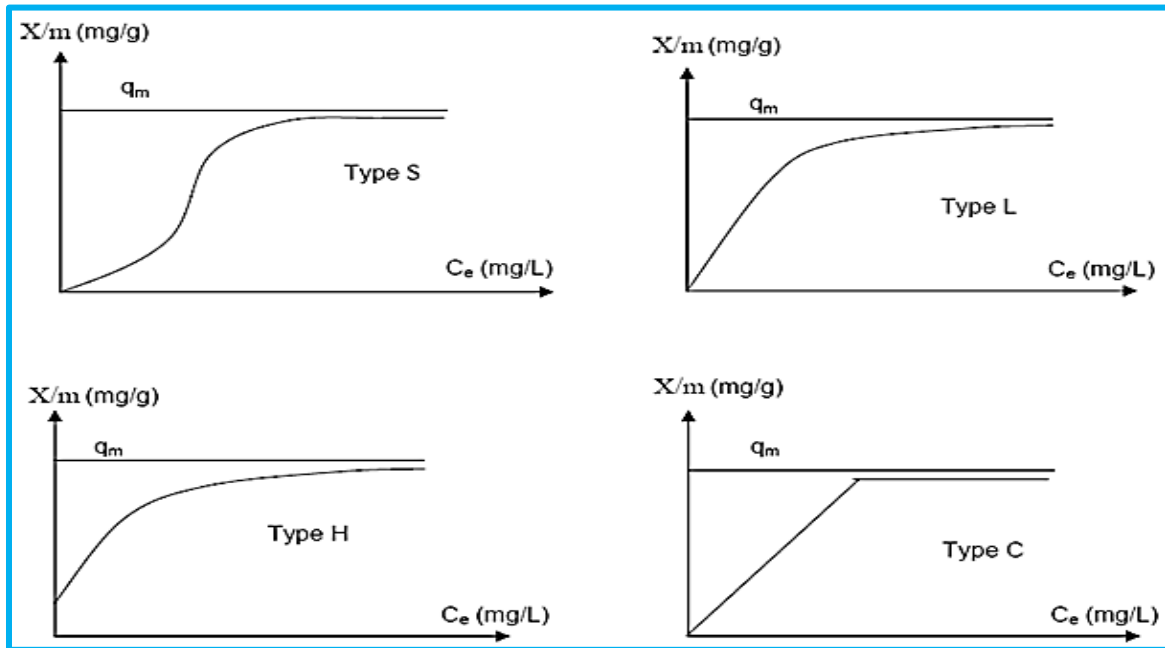


Figure I-6 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

I.13. Modèles d'isothermes d'adsorption

I.13.1. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante [36]. L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante [28] :

$$q_e = q_m \times \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;

K : Constante d'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg).

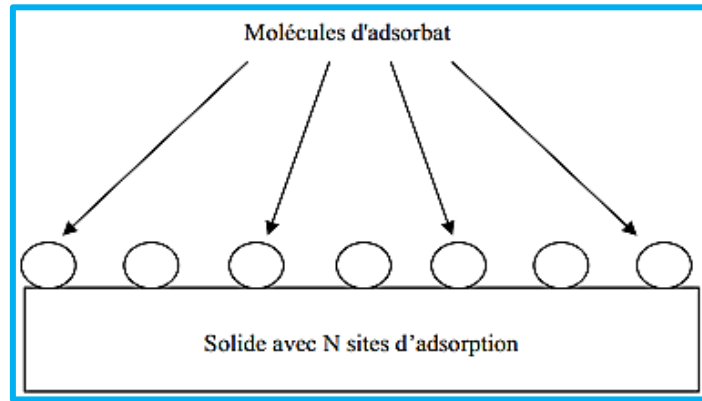


Figure I-7 Modèle d'adsorption en monocouche [37].

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber et de Stumm et Morgan comme suit [38] :

Tableau I-4 Les cinq formes de Langmuir.

Type	Equation	Plot	Constantes
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$	on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot K}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$	on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Kq_m$.
III	$q_e = -\frac{1}{K} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$	on obtient une droite de pente $(-1/K)$ et d'ordonnée à l'origine q_m .
IV	$\frac{q_e}{C_e} = -K \cdot q_e + K \cdot q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$	on obtient une droite de pente $(-K)$ et d'ordonnée à l'origine Kq_m .
V	$\frac{1}{C_e} = K \cdot q_m \cdot \frac{1}{q_e} - K$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$	q_e on obtient une droite de pente Kq_m et d'ordonnée à l'origine $(-K)$.

I.13.2. Isotherme de Freundlich

C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide-solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface multicouche avec des niveaux d'adsorption différents [19]. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante [36] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I-2})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;

K_F et $1/n$: sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Selon cette théorie, si $n > 1$ [36], alors l'adsorption est favorable. La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I-3})$$

Les constantes K_F et $1/n$ sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

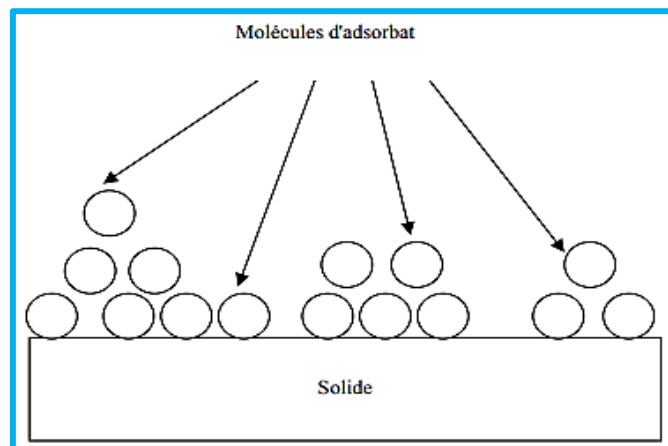


Figure I-8 Modèle d'adsorption multicouches [37].

I.13.3. Isotherme de Temkin

Ce modèle prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat [5].

La fraction de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e (mg/L) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (KJ/mole) et la constante de Temkin K_T (L/mg).

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (I-4)$$

θ : taux de recouvrement (q_m déterminée à partir de l'équation de Langmuir) ;

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mole.K}$) ;

T : Température (K) ;

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (J/mole) ;

K_T : Constante de Temkin (L/mg) ;

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante [5] :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (I-5)$$

Si l'équation de Temkin est vérifiée, en traçant θ en fonction de $\ln C_e$ nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $(RT/\Delta Q) \ln K_T$.

I.13.4. Isotherme de Dubinin et Radushkevich

L'isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R) est un modèle empirique, elle est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie de Gaussien sur une surface hétérogène [39]. Elle est exprimée comme suit [40] :

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (I-6)$$

Où :

K_{DR} : Constante d'isotherme de D-R (mole^2/J^2) ;

ε : Le potentiel de Polanyi (J/mole), et donner par la relation :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (I-7)$$

La linéarisation de la relation de D-R est donnée par l'équation suivante [40] :

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (I-8)$$

q_m et K_{DR} sont calculés à partir le tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 . On obtient une droite de pente $(-K_{DR})$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_m$ et l'énergie moyenne d'adsorption E (J/mole) peut être obtenue appliquant l'équation suivante [40] :

$$E = (2K_{DR})^{-1/2} \quad (I-9)$$

L'énergie (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R donne des informations importantes sur les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique [40].

- $8 < E < 16$ kJ/mole : la chimisorption domine le mécanisme d'adsorption ;
- $E < 8$ kJ/mole : le processus d'adsorption est de nature physique ;
- $E > 16$ kJ/mole : l'adsorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

I.13.5. Isotherme de Kiselev

L'équation de Kiselev, dite équation de l'isotherme d'adsorption en couche monomoléculaire localisée est exprimé par [41].

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n\theta)} \quad (I-10)$$

Avec :

K_1 : constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev (L/mg) ;

K_n : constante d'équilibre de formation de complexe entre molécules voisines.

La forme linéaire de l'isotherme de Kiselev est donnée par :

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{K_1}{\theta} + K_1 K_n \quad (I-11)$$

En portant $1/[C_e(1-\theta)]$ en fonction de $1/\theta$, on obtient une droite de pente K_1 et d'ordonnée à l'origine $K_1 K_n$.

I.13.6. Isotherme de Fowler-Guggenheim

Elle est basée sur la thermodynamique statistique et tient compte des interactions entre particules adsorbées. Elle est basée sur les hypothèses suivantes [42] :

- ↪ Une molécule adsorbée est liée à un site défini avec une énergie d'interaction et cette molécule peut diffuser d'un site à un autre ;
- ↪ Cette énergie d'interaction est constante et indépendante du recouvrement θ et par conséquent du nombre de la distribution des molécules adsorbées ;
- ↪ Les molécules adsorbées sur les sites voisins ont une énergie d'interaction égale à $\frac{2W}{Z}$ où Z est le nombre de voisin les plus proches ; W est l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées (kJ/mole) de Fowler-Guggenheim.

Lorsque :

- ✓ $W < 0$, Si les molécules adsorbées s'attirent ;
- ✓ $W > 0$, il y a alors répulsion entre molécules adsorbées ;
- ✓ Si $W = 0$, l'isotherme obtenue est de la forme $KC = \theta/(1-\theta)$ On retrouve alors l'isotherme de Langmuir, qui peut être un cas particulier de l'isotherme de Fowler-Guggenheim [42].

La relation s'exprime ainsi :

$$K_{FG}C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (I-12)$$

L'équation (I-12) peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (I-13)$$

Avec :

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$) ;

W : énergie d'interaction entre les molécules adsorbées (KJ/mole) ;

K_{FG} : constante d'isotherme de Fowler-Guggenheim (L/mg) ;

En portant $\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right]$ en fonction de θ , on obtient une droite de pente $\frac{2W}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine ($-\ln K_{FG}$).

I.14. Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [22]. Plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [20].

I.14.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [20]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (I-14)$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (K_1/2,303) t \quad (\text{I-15})$$

En traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t , on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle de Lagergren.

I.14.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante [40] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t) \quad (\text{I-16})$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I-17})$$

Avec :

K_2 : Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min) ;

t : temps (min).

La constante de la vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initial d'adsorption h (mg/g.min) en utilisant l'équation suivante [22], [38] :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{I-18})$$

I.14.3. Modèle d'Elovich

L'équation de ce modèle est de nature cinétique, elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption. Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches [5]. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{(-bq_t)} \quad (\text{I-19})$$

L'expression simplifiée de ce modèle s'écrit sous la forme [43] :

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (\text{I-20})$$

Avec :

a : la vitesse initial d'adsorption (en mg/g.min) ;

b : Constante de désorption (en g/mg).

I.14.4. Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus [22].

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{I-21})$$

Où : $F = q_t/q_e$ (I-22)

Avec :

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps ;

B_t : fonction mathématique de F.

Si l'évolution de B_t en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [22].

I.14.5. Modèle d'intraparticulaire (Weber et Morris)

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes [36] :

- ✚ La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
- ✚ Transport de l'adsorbat de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
- ✚ Adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Ainsi, l'équation généralement utilisée dans le cadre de la diffusion intraparticulaire, et attribuée à Weber et Morris, s'écrit [33] :

$$q_t = K_i t^{1/2} + c \quad (\text{I-23})$$

Avec :

K_i : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.min) ;

c : paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg/g).

En traçant la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ représentative de ce modèle, des informations utiles pour la distinction des différents processus sont tirées. Si la courbe obtenue est une droite passant par l'origine ($c = 0$), l'adsorption sera alors gouvernée uniquement par un mécanisme de diffusion intraparticulaire. Dans le cas où (c) est différent de zéro, le phénomène d'adsorption est plus complexe. La déviation de ligne droite à partir de l'origine indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle l'adsorption et que la diffusion externe est aussi impliquée. La valeur du paramètre c donne aussi une information sur l'épaisseur de la couche limite autour du grain d'adsorbant, plus la valeur de c est importante plus l'épaisseur de la couche limite est large [33].

I.15. Synthèse de quelques travaux

Rahmi et al [44], ont étudié l'élimination du Bleu de Méthylène à partir des solutions aqueuses à l'aide de billes nanocomposites de chitosan magnétiques réticulées avec H_2SO_4 . Cette étude est réalisée dans des expériences par lots. L'effet des paramètres opératoires a été testé à savoir l'effet de temps de contact (5 à 30 min) et l'effet de pH (2 à 12). L'adsorption était maximale à un temps de contact égal à 25 min avec une capacité d'adsorption de 0,8191 mg/g, et un pH égal à 12. Les données expérimentales d'adsorption étaient mieux modélisées par le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.998$) avec une capacité d'adsorption maximale de 20.408 mg/g.

L'élimination du Bleu de Méthylène des solutions aqueuses était l'objectif de l'étude menée par Lotfi Mouni et al [45]. Le kaolin algérien brut a été utilisé comme adsorbant à faible coût. L'adsorption dans ce travail est réalisée dans des expériences d'adsorption par lots. L'étude des paramètres opératoires tels l'effet du pH (2 à 10), le temps de contact (0 à 180 min), la force ionique (0.01 à 0.5 mole/L de NaCl), la température (25 à 50°C) et la concentration initiale de BM (0.1 à 1 g/L) ont été testés. Le pourcentage d'adsorption était maximal (99.9 %) à une valeur de pH de 9,0 et diminuait pour les plages de pH plus acides. À une concentration initiale de colorant de 100 mg/L, le pourcentage d'adsorption a diminué d'environ 98 % à 68 %. L'isotherme qui décrit le mieux les résultats expérimentaux dans ce travail est celle de Langmuir alors que la cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre. Les données thermodynamiques calculées montrent que l'adsorption est spontanée et améliorée à des températures plus élevées.

Dans ce travail de L. Meili et al [46], les déchets agro-industriels provenant du corossol (pelure, graines et fibres de pulpe) et de la canne à sucre (bagasse) sont utilisés comme

biosorbants à faible coût pour éliminer le Bleu de Méthylène des milieux aqueux. La détermination de pH_{PZC} de la bagasse de canne à sucre et des résidus de corossol était respectivement de 1,48 et 5,43. L'effet des paramètres opératoires a été testé à savoir l'effet de la masse d'adsorbant (0.1, 0.25, 0.5, et 0.75 g), la vitesse d'agitation (60, 110 et 160 tr/min), la concentration du Bleu de Méthylène (50, 100, 150 et 200 mg/L). Les meilleurs résultats ont montré qu'avec la bagasse de canne à sucre, ils peuvent obtenir une élimination maximale de 90,4 %, avec une concentration de colorant de 50 mg/L, une quantité de biosorbant de 0,5 g et une vitesse d'agitation de 110 tr/min. Pour le résidu de corossol, la capacité d'élimination maximale était de 91,6 % à 110 tr/min, une concentration de colorant de 100 mg/L et une quantité de biosorbant de 0,75 g. L'application des modèles cinétiques aux résultats expérimentaux ont montré que la cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre. L'isotherme de Langmuir décrit bien l'adsorption du Bleu de Méthylène dans ce travail. Enfin, l'estimation de l'énergie d'adsorption suggère que l'adsorption de BM sur un biosorbant est un processus de physisorption.

L'objectif principal de l'étude menée par Apurva A. Narvekar et al [47] est d'étudier l'adsorption du Bleu de Méthylène sur des matériaux carbonés à base de glycérol (CBG). Le CBG a été synthétisé par carbonisation partielle de glycérol et traitement avec de H_2SO_4 concentré. Le matériau carbonisé a ensuite été traité à 120°C et à 350°C pour obtenir les carbones CBG-120 et CBG-350 respectivement. L'étude des paramètres opératoires tels que l'effet de la masse (2, 4, 6, 8 et 10 mg), la concentration (10, 20, 30, 40 et 50 $\mu g/mL$), le pH (entre 2.6 et 9.6) et le temps de contact a été réalisée. Le CBG-120 donnait une capacité d'adsorption maximale avec une efficacité d'élimination du colorant de près de 100 % en utilisant 8 à 10 mg de la poudre d'adsorbant, lorsque la concentration en colorant était de 25 $\mu g/mL$. Le CBG-350 présenté relativement moins d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé un meilleur ajustement avec le modèle cinétique pseudo-second ordre pour les CBG-120 et CBG-350.

Kun Lu et al ont étudié le comportement de mécanisme d'adsorption de nanoparticules d'oxyde binaire Fe-Mn pour l'adsorption du Bleu de Méthylène [48]. Dans cette étude, un oxyde binaire Fe-Mn nano-structuré a été synthétisé et utilisé pour l'élimination du Bleu de Méthylène d'une solution aqueuse. L'effet de temps de contact, de pH, de la force ionique et des co-anions ont été testés. Les résultats trouvés montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 2 h. Un maximum d'élimination de colorant (> 92 %) a été observé

sur la plage de pH de 7 à 11. De plus, il a été constaté que les anions coexistants étudiés (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_3^{3-}) n'avaient pas d'influence notable sur l'élimination du bleu de méthylène. Les données d'équilibre expérimentales étaient mieux adaptées au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 72,32 mg/g et au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

I.16. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les colorants, leurs classifications, leurs applications et leurs impacts environnementaux. Ainsi que le colorant du Bleu de Méthylène l'adsorbat choisi dans cette étude, son utilisation et sa toxicité.

Ensuite, nous avons exposé quelques techniques de traitement des effluents chargés en colorant, en se focalisant sur l'adsorption, étant choisie comme technique de traitement dans ce travail.

De plus nous avons rappelé les théories des principales isothermes d'adsorption telle que Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich, Kiselev et Fowler-Guggenheim. Ainsi que les principaux modèles cinétiques tels que pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, Boyd et modèle d'intraparticulaire.

Finalement une synthèse de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par différents types d'adsorbants a été apportée.



Chapitre II

Chapitre II**Partie expérimentale****II.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant utilisé qui est le Bleu de Méthylène (BM).

II.2. Coquilles de noix

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre *Juglans L.*, de la famille des juglandacées. Ces arbres sont présents à l'origine en milieu tempéré sur le continent eurasiatique et en Afrique [49].

La partie charnue qui l'enveloppe s'appelle la brou et ne se consomme pas. La brou est utilisée comme teinture pour le bois, les vêtements... etc. La coque mesure 4 à 5 cm de long, sur 3 à 4 cm de large. Elle renferme deux cerneaux qui, par leurs circonvolutions, font penser aux lobes du cerveau humain. En plus d'être cultivé pour ses noix, le noyer l'est également pour son bois de qualité. De plus, les coques de noix peuvent être utilisées comme combustible. En général, les noix arrivent à maturité entre la fin septembre et la fin octobre. Elles sont cueillies lorsque la brou s'ouvre, se fissure sur l'arbre et laisse apparaître la coque [50]. La Figure II-1 représente des images de noix avec la brou et la coquille.



Figure II-1 Images des noix avec la brou et coquille.

II.3. Préparation de l'adsorbant

Les coquilles de noix utilisées dans ce travail ont subi un broyage puis tamisage comme expliqué ci-dessous :

II.3.1. Broyage

Le broyage a été effectué afin d'obtenir un matériau homogène répondant aux besoins des études, afin d'obtenir des petits granules (Figure II-2), à l'aide d'un broyeur.



Figure II-2 Les coquilles de noix après le broyage.

II.3.2. Tamisage

Les coquilles de noix ont été tamisées pour obtenir de petites granules de mêmes dimensions. La granulométrie choisie est égale à 125 μm . Après broyage et tamisage les

coquilles de noix ont été séchées à 105°C dans une étuve ensuite l'adsorbant est conservé dans des flacons jusqu'à utilisation.



Figure II-3 Tamiseur utilisé (de 125 µm de diamètres).

II.4. Caractérisation des coquilles de noix

Dans notre étude, nous avons procédé à la caractérisation des coquilles de noix en utilisant différentes méthodes résumées par le diagramme ci-dessous.

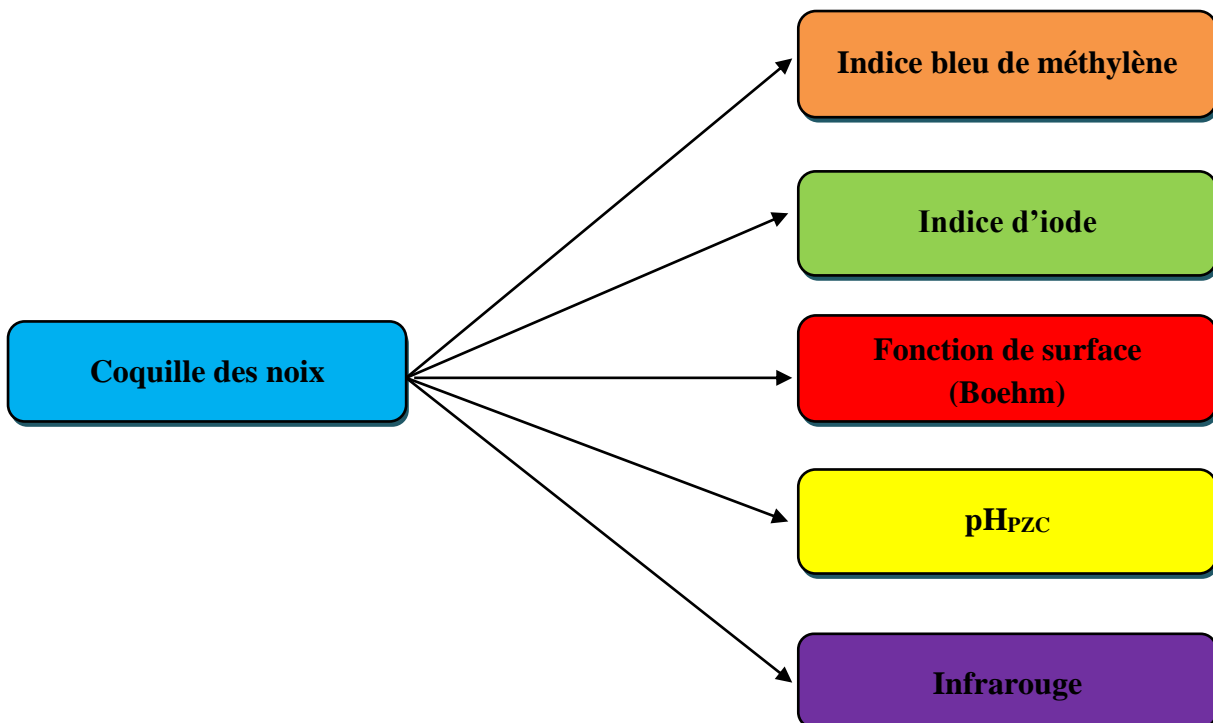


Figure II-4 Différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des coquilles de noix.

II.4.1. Estimation de la capacité d'adsorption des CN par l'indice du Bleu de Méthylène et l'indice d'iode

II.4.1.a. Détermination de l'indice du Bleu de Méthylène

L'indice du Bleu de Méthylène exprimé en mg/g représente la capacité d'adsorption des molécules de taille moyenne en vue d'évaluer les mésopores et les macropores. La procédure utilisée est celle de la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique[51].

↳ Mode opératoire

- **Solution standard**

Dans une fiole de 1 L, on introduit 1.2 g de BM et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution est laissée au repos pendant une nuit. La concentration de la solution est déterminée par colorimétrie sur un spectrophotomètre UV-Visible après une dilution appropriée à la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$ [52].

- **Détermination d' I_{BM}**

Dans un bécher de 600 mL on mélange 0.1 g de poudre sèche de l'adsorbant (coquilles de noix) et 100 mL de la solution standard de BM et on porte le mélange sous Agitation magnétique pendant 20 min. Après centrifugation, on mesure la concentration résiduaire de BM au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$ [52].

↳ Méthode de calcul

L'indice du Bleu de Méthylène est donné par [53] :

$$Q_{BM} = \frac{V \times (C_i - C_r)}{m} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

C_i : concentration initiale de la solution de BM (mg/L) ;

C_r : concentration résiduelle de la solution de BM (mg/L) ;

V : volume de la solution de BM (L) ;

m : masse des CN utilisée (g).

$$Q_{BM} = 141,03 \text{ mg/g}$$

II.4.1.b. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg d'I_2) adsorbée à l'équilibre par un gramme de charbon actif pour une concentration initiale de 0.02 normale. Il est aussi défini comme une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angstrom. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de $4,4 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec de moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [54].

↳ Mode opératoire

Dans un bécher de 100 mL, 0,2 g des Coquilles de noix (CN) préalablement séchées à l'étuve pendant 24 h à 105°C sont mis en contact avec 20 mL de la solution d'iode à 0,02 N. Le mélange est agité pendant 4 à 5 minutes puis filtré. Par la suite, on procède au dosage des 10 mL du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N. L'amidon a été utilisé comme indicateur coloré [51].

Ainsi, à l'équivalence (décoloration), on note le volume de la solution de thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [51].

↳ Méthode de calcul

$$Q_{\text{I}_2} = \frac{(C_0 - \frac{C_{\text{thio}} V_{\text{thio}}}{2V_{\text{I}_2}}) M_{\text{I}_2} V_{\text{ads}}}{m_{\text{CN}}} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

Q_{I_2} : Capacité d'adsorption d' I_2 ou indice d'iode ;

C_0 : Concentration initiale de la solution d' I_2 en (mole/L) ;

C_{thio} : Concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en (mole/L) ;

V_{I_2} : Volume d'iode dosé (mL) ;

V_{thio} : Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à l'équivalence (mL) ;

M_{I_2} : Masse molaire d' I_2 (g/mole) ;

V_{ads} : Volume d'adsorption (mL) ;

m_{CN} : masse de coquille de noix (g).

$$Q_{I_2} = \frac{\left(\frac{0.02}{2} - \frac{0.1}{2} \times \frac{1.4}{2 \times 10} \right) \times 254 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{0.2}$$

$$Q_{I_2} = \mathbf{165.1 \text{ mg/g}}$$

La valeur de l'indice du Bleu de Méthylène trouvée donne une évaluation des mésopores et/ou les macropores nécessaires pour l'adsorption des molécules de taille moyenne. En effet, la molécule du Bleu de Méthylène est grande et ne peut pénétrer que dans les macropores et ou les mésopores. La molécule d'iode est relativement petite et peut pénétrer dans les micropores [52]. Selon les résultats trouvés de Q_{BM} et Q_{I_2} il est bien clair que la valeur trouvée de l'indice d'iode est dans le même ordre de grandeur que celle de l'indice du Bleu de Méthylène ($\mathbf{165.1 \text{ mg/g} \approx 141,03 \text{ mg/g}}$). Ainsi, nous pouvons conclure que les Coquilles de Noix peuvent adsorbées les solutés de taille équivalente à celle de l'iode et celle du Bleu de Méthylène car elles sont constituées probablement de micro et macro et mésopores avec de proportions pratiquement identiques.

Vu que l'adsorbat testé dans notre étude est le bleu de méthylène, une estimation de la surface spécifique à l'aide de la capacité maximale du Bleu de Méthylène est faisable. La capacité maximale adsorbée pourrait être calculée à partir de la modélisation des données d'équilibre d'adsorption par le modèle de Langmuir. Sachant l'encombrement (aire occupé par une molécule) de la molécule du Bleu de Méthylène qui est égale à 175 \AA^2 et connaissant le nombre maximal de molécules de BM adsorbées nécessaire pour couvrir la surface des CN par une seule couche monomoléculaire en peut calculer la surface spécifique selon l'équation suivante [6]:

$$S_{BM} (\text{m}^2/\text{g}) = A_{BM} \times N_{BM} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

S_{BM} : est la surface spécifique estimées par la capacité maximale d'adsorption des CN ;

A_{BM} : encombrement d'une molécule de BM (175 \AA^2) ;

N_{BM} : le nombre maximal de molécules adsorbées nécessaire pour couvrir la surface des CN par une seule couche monomoléculaire, qui est calculé à partir de la capacité maximale de Langmuir comme suit [6]:

$$N_{BM} = \frac{Q_m \times N_A}{M_{BM}} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

N_A : c'est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) ;

M_{BM} : masse molaire du Bleu de Méthylène (319,854 g/mole) ;

Q_m : capacité maximale du Bleu de Méthylène (mg/g).

Ainsi l'équation (II-3) devient :

$$S_{BM} \left(\frac{m^2}{g} \right) = 3,29 \times 10^3 \times Q_m \quad (II-5)$$

L'estimation de cette surface sera réalisée au chapitre 4 lors du calcul de la capacité maximale d'adsorption.

II.4.2. Détermination du point de charge zéro pH_{PZC}

Le pH_{PZC} ou pH du point de charge zéro où nulle correspond la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans le phénomène d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [28].

↳ Mode opératoire

En ajoutant 0,15 g de CN dans des solutions aqueuses de NaCl (50 mL à 0,01 mole/L). Le pH des solutions désoxygénées a été ajusté à des valeurs initiales successives comprises entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées pendant 48 h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH_{PZC} est la valeur à laquelle $pH_{final} = pH_{initial}$ [55].



Figure II-5 Agitation pendant 48 h pour déterminer pH_{PZC} .

Les résultats obtenus sont présentés par la Figure ci-dessous :

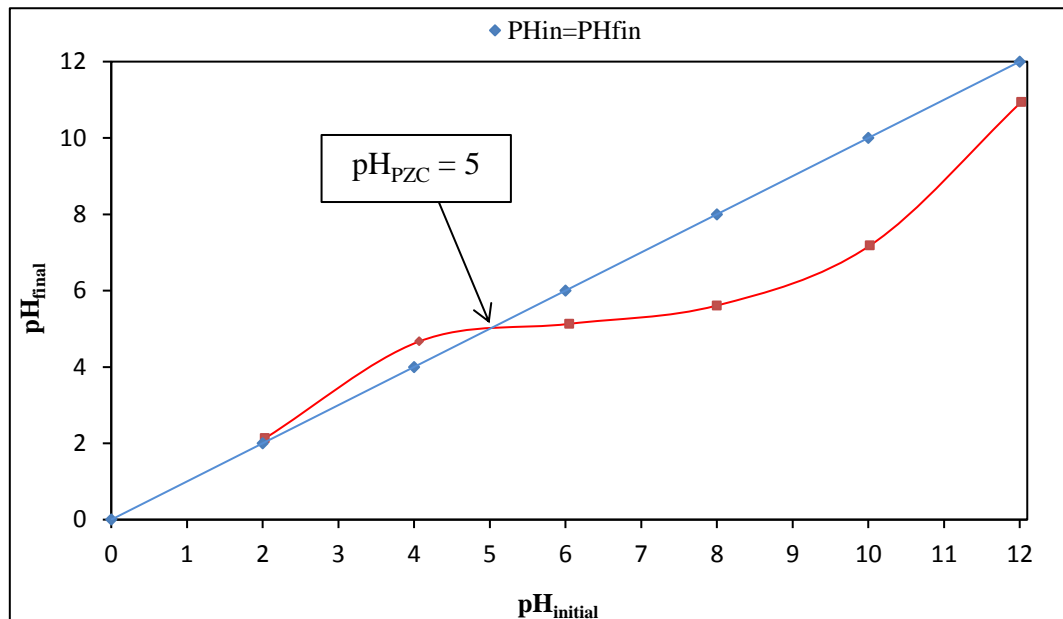


Figure II-6 Représentation graphique du point de charge zéro pH_{PZC} .

D'après la Figure II-6, nous pouvons définir la valeur pH_{PZC} par l'intersection des deux courbes ($pH_{initial} = pH_{final}$). La valeur de pH_{PZC} obtenue est égale à 5 (dans la zone acide) au-delà de cette valeur les coquilles de noix sont chargées négativement, alors que au-dessous de cette valeur elles sont chargées positivement.

II.4.3. Détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du CN peut être faite par la méthode de Boehm [56]. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface de l'adsorbant sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente [57]. Le bicarbonate supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus des deux derniers et enfin l'hydroxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées [58].

↳ Mode opératoire

Environ 0,15 g de CN sont mis en contact avec 50 ml d'une solution aqueuse à 0,01 mole/L de réactif (NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ et HCl) dans un bécher de 100 mL. Les mélanges ont été agités pendant 72 h à vitesse constante : 150 tr/min, à température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées. Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des

titrages en retour du filtrat (10 mL) ont été réalisés avec du HCl (0,01 mole/L) à l'aide des indicateurs colorés (phénolphthaléine). Les teneurs en groupes basiques ont également été déterminées par titrage en retour du filtrat avec NaOH (0,1 mole/L) à l'aide des indicateurs colorés (Bleu de bromothymol) après agitation des coquilles de noix (150 mg) dans HCl (0,01 mole/L) pendant 72 h [55]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-1.

↳ Méthode de calcul

La quantification des fonctions de surface est réalisée en utilisant la formule ci-après [59] :

$$N_0 V_0 - N_f V_0 = n_{eqR} \quad (II-6)$$

Avec :

$N_0 V_0$: Nombre d'équivalent-gramme avant la réaction ;

$N_f V_0$: Nombre d'équivalent-gramme après la réaction ;

n_{eqR} : Nombre d'équivalent-gramme ayant réagi.

Tableau II-1 Fonction de surface des coquilles de noix.

Concentration en fonctions de surface	meq/g
Acide carboxylique fort (G I)	0.035
Lactone et acide carboxylique faible (G II)	0
Hydroxyle et phénol (G III)	0.0425
Fonctions de surface basiques	0.075
Fonctions de surface acides	0.0775

D'après les résultats de titrage de Boehm nous remarquons que :

- Les fonctions de l'acide carboxylique fort (G I) sont très faibles ;
- Absence de fonction Lactone et acide carboxylique faible (GII) ;
- Les fonctions d'hydroxyle et phénol (G III) sont faible ;
- Le total des fonctions de surface des coquilles des noix est 0.1525 meq/g ;
- Le total des Fonctions de surface acides et basiques est pratiquement le même.



Figure II-7 Titrage des fonctions de surfaces.

II.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

II.4.4.1. Principe

Cette méthode est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}). Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature des groupes fonctionnels de surface [60].

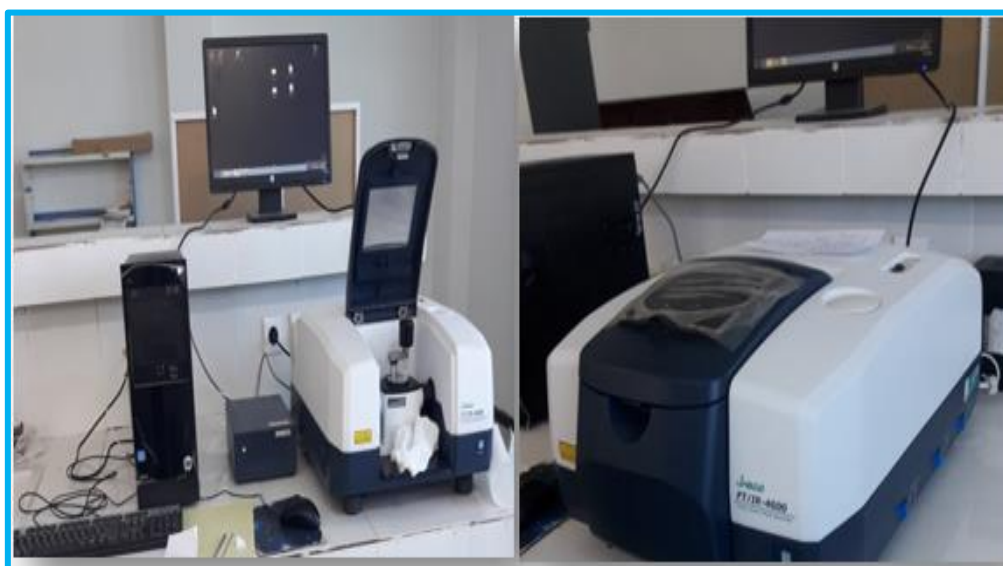


Figure II-8 Appareillages d'infrarouge.

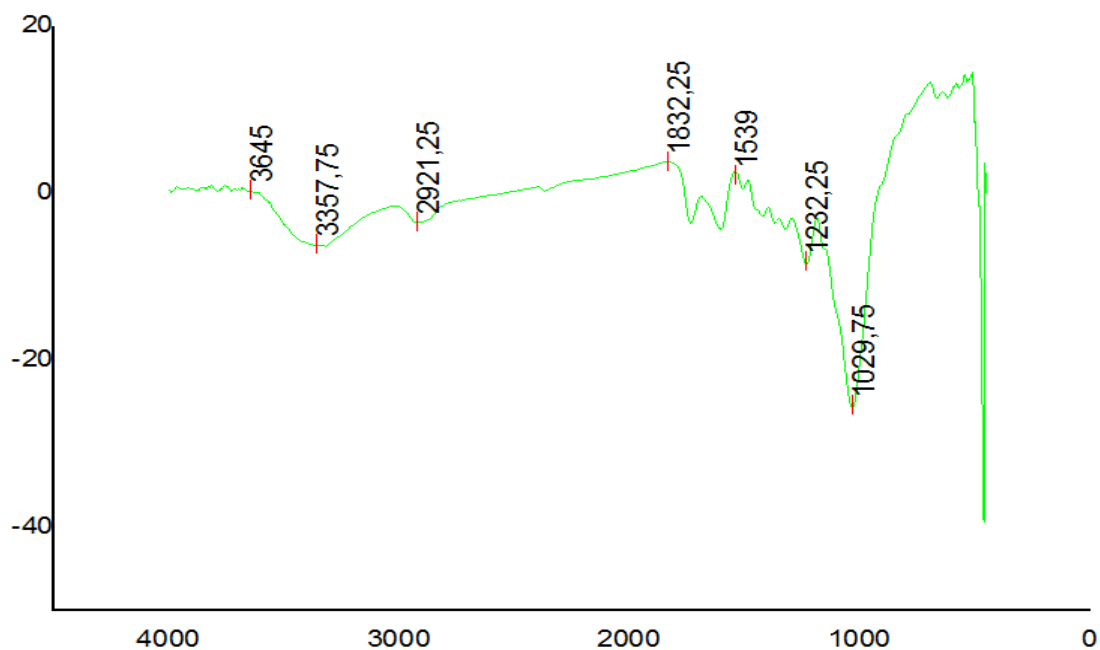


Figure II-9 Spectre infrarouge des coquilles de noix avant l'adsorption de BM.

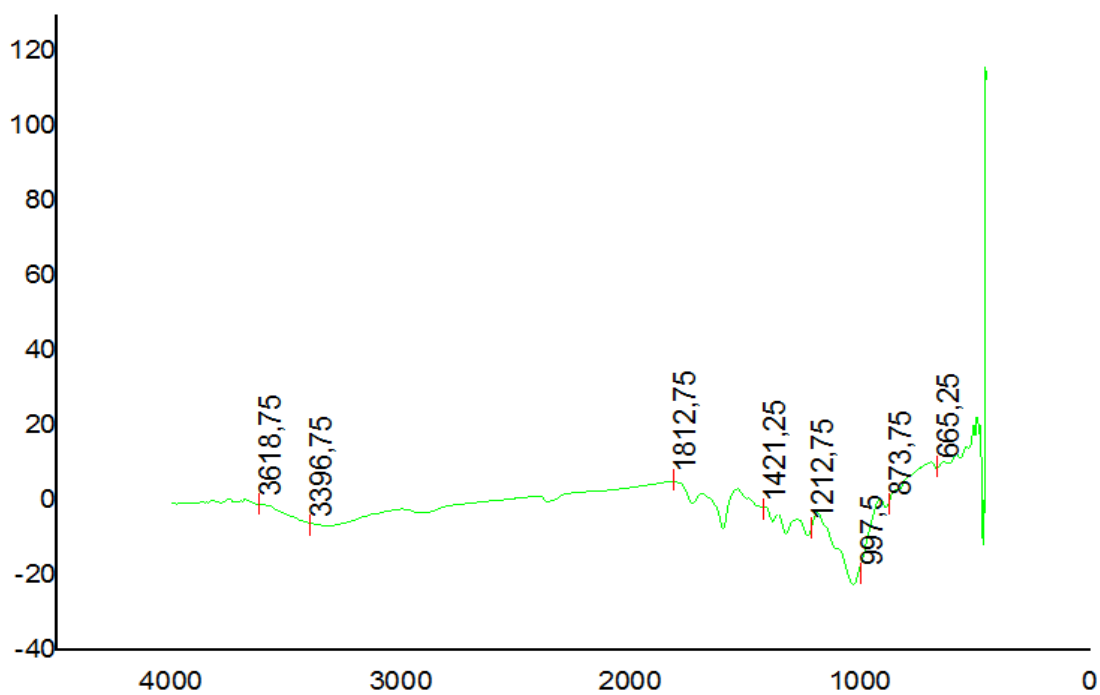


Figure II-10 Spectre infrarouge des coquilles de noix après l'adsorption de BM.

L'analyse du spectre infrarouge de coquille de noix nous a permis d'identifier différentes bandes, les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 Fonctions détectées par FTIR à la surface des coquilles de noix avant et après adsorption de BM.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Assignement [61]
Dans la bibliographie [61]	Avant sorption	Après sorption	
800-600	-	665.25	C-Cl élongation
800-600	-	873.75	C-Cl élongation
910-835	-	997.5	=C-H déformation hors du plan
1220-1020	1029.75	1212.75	C-N, élongation, amine aliphatique
1280-1180	1232.25	-	C-C élongation
1430-1350	-	1421.25	S=O élongation
1570-1500	1539	-	C-NO ₂ élongation
1850-1800	1832.25	1812.75	C=O élongation
2925	2921.25	-	C-H élongation asymétrique [62]
3400-3300	3357.75	3396.75	=N-H élongation C=N élongation
3650-3590	3645	3618.75	O-H libre, élongation

Selon le Tableau II-2 qui regroupe les différentes bandes observées avant et après adsorption, nous pouvons constater la présence :

- ✓ Des fonctions basiques tel les bandes (3357.75 et 3396.75) (N-H) ;
- ✓ Des fonctions acides : les bandes (1832.75 et 1812.75) représentées par la fonction C=O et celles entre (3645 et 3618.75) signe de présence d'acide carboxylique alcool et probablement de l'eau adsorbée à la surface des CN. Ceci est en accord avec le titrage de Boehm effectué avant où nous avons trouvé une égalité entre les groupements fonctionnels acides et basiques.
- ✓ Les bandes observées dans le spectre de CN après adsorption de BM à (665.25 et 873.75) cm⁻¹, (1029.75 et 1212.75) cm⁻¹, (1421.25) cm⁻¹, (997.5) cm⁻¹ et sont possiblement dues à l'adsorption de BM qui possède dans sa structure chimique les différents atomes caractéristiques de ces bandes.

II.5. Matériels et produits**II.5.1. Matériels**

- ✚ Verreries de laboratoire : éprouvettes, thermomètre, verre de montre, les pissettes, fioles jaugées, pipettes, entonnoirs, béchers, tubes à essais en verre, burette ;
- ✚ Balance (OHAUS) ;
- ✚ Spectrophotomètre (SHIMADZUUV-161) ;
- ✚ Bain marie (Memmert) ;
- ✚ Les agitateurs mécaniques (Heidolph) ;
- ✚ Etuve (Memmert) ;
- ✚ pH mètre (HANNA PH 2211) ;
- ✚ Centrifugeuses (Hettich-UNIVERSAL) ;
- ✚ Tamis de 125 μm de diamètres ;
- ✚ Mixeur ;
- ✚ Agitateur plaque chauffant (AGIMTIC-N).

II.5.2. Produits

Les produits utilisés dans ce travail, la marque et la pureté de chaque produit sont indiqués dans le Tableau II-3 :

Tableau II-3 Caractérisations des produits chimiques utilisés.

Produits	Formule	Marques	Purité (%)
Acide chlorhydrique	HCl	Panreac	37
Amidon	$(C_6H_{10}O_5)_n$	BIOCHEMChemopharma	-
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	BIOCHEMChemopharma	99.5
Bleu de bromothymol	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S	BIOCHEMChemopharma	-
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	BIOCHEMChemopharma	-
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	CHIM-OZA	99.50
Chlorure de potassium	KCl	BIOCHEMChemopharma	99.5
Chlorure de sodium	NaCl	NORMAPUR	99.5
Éthanol	C ₂ H ₆ O	BIOCHEMChemopharma	99.5
Hydroxyde de sodium	NaOH	CHEM-LAB	-
Iode	I ₂	BIOCHEMChemopharma	99.8
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Panreac	99
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Panreac	99

II.6. Méthodologie expérimentale

II.6.1. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons préparé une solution mère de BM à une concentration de 1 g/L. Pour cela une masse de 1 g de BM sous forme de poudre a été dissoute dans un litre d'eau distillée est agitée jusqu'à dissolution complète des particules de BM. Cette solution est conservée à l'abri de la lumière par du papier aluminium. Les autres concentrations nécessaires pour la réalisation des différents paramètres étudiés sont préparées par des dilutions appropriées de la solution mère.

II.6.2. Processus d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption de BM par les coquilles de noix (CN) est réalisée dans un bécher qui contient la solution du bleu de méthylène, cette solution est mélangée continuellement avec un agitateur, la procédure expérimentale est comme suit :

1. Nous prenons 100 mL de solution du Bleu de Méthylène à la concentration souhaitée ;
2. Peser une masse de poudre coquilles de noix ;
3. Dans un bécher de 600 mL, l'adsorbant est mélangé avec la solution du Bleu de Méthylène à une température constante de 20°C et une vitesse de 300 tr/min.

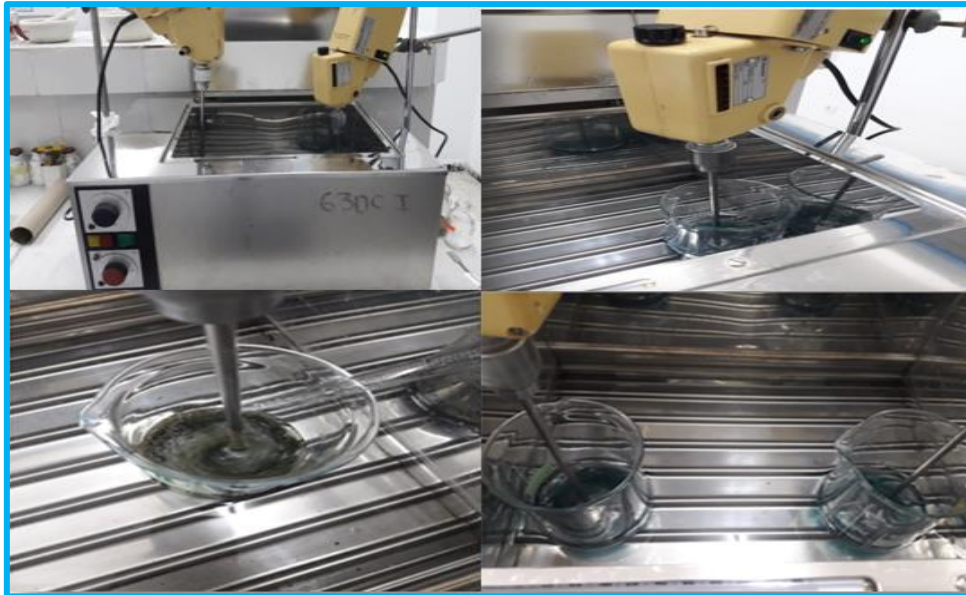


Figure II-11 Dispositif expérimental d'adsorption de BM par les CN.

II.6.3. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans un système batch, où un volume de 100 mL d'une solution du Bleu de Méthylène pour une concentration initiale égale à 15 mg/L est mélangé avec une masse d'adsorbant, la suspension est agitée à 300 tr/min et à 20°C. Des prélèvements à des intervalles de temps (0 min à 60 min) ont été prises pour analyse de la concentration résiduelle de BM jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour les prélèvements un volume de 4 mL est retiré puis centrifugé dans une centrifugeuse à 100 tr/min pendant 5 min, par la suite le surnageant est analysé pour la détermination de la concentration résiduelle de BM à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les conditions sélectionnées pour étudier l'effet de paramètres opératoires sont les suivantes :

- Concentration initiale de colorant (BM) (5, 15, 30, 45, 60, 75 et 100 mg/L) ;
- Masse d'adsorbant (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6 g) ;
- Températures de la solution BM (20, 30, 40 et 50°C) ;

- Vitesse d'agitation (100, 200, 300, 400, 500 et 600 tr/min) ;
- pH de la solution (1, 3, 5, 7, 9 et 11) ;
- Concentration des sels (20, 40, 60, 80 et 100 mg/L de KCl).

II.6.4. Calcul de la quantité adsorbée

Les quantités adsorbées de BM par unité de masse de l'adsorbant au temps t sont calculées par l'équation suivante :

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

q : quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) ;

V : Volume initial de solution de colorant (mL) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution de BM à l'instant t à (mg/L) ;

C_0 : Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

II.6.5. Calcul du pourcentage d'élimination

Le pourcentage d'élimination de l'adsorbat est calculé à partir de la formule suivante :

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II-8})$$

Avec :

$E (\%)$: Le pourcentage d'élimination d'adsorbant.

II.7. Méthode d'analyse

II.7.1. Spectrophotomètre UV visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [63].

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [64].

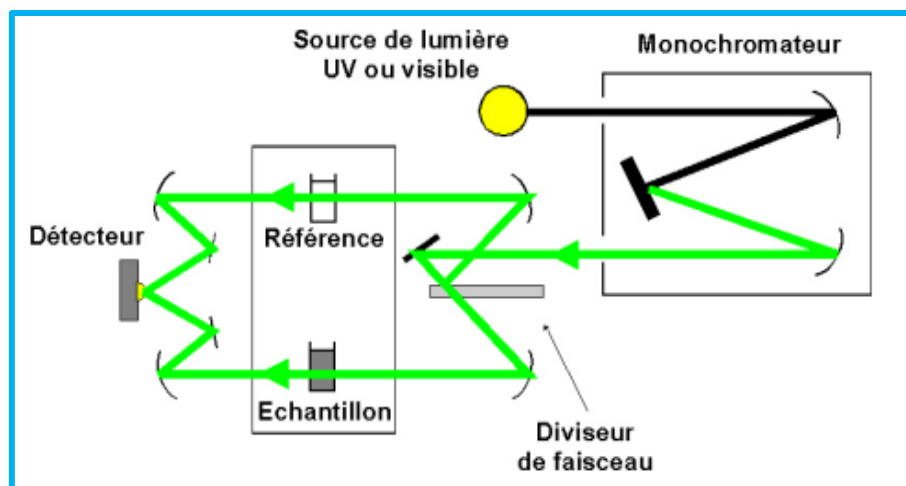


Figure II-12 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre [64].

II.7.1.1. Loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV- Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées [63].

La loi de Beer-Lambert est définie comme suite :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II-9})$$

Avec :

A : Absorbance ;

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

L : Epaisseur de la cellule de mesure (cuve) (cm) ;

C : Concentration molaire du composé dosé (mole/L) ;

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise.

II.7.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

La longueur d'onde maximale est déterminée à l'aide du spectrophotomètre de type SHMADZU UV-1601; en utilisant un échantillon de solution du Bleu de Méthylène à une concentration initiale 15 mg/L et en suivant le processus de dilution approprié.

L'appareille utilisée et le spectre d'absorption de BM sont représentés dans par les Figures II-13 et II-14.



Figure II-13 Appareil de spectrophotomètre UV-Visible.

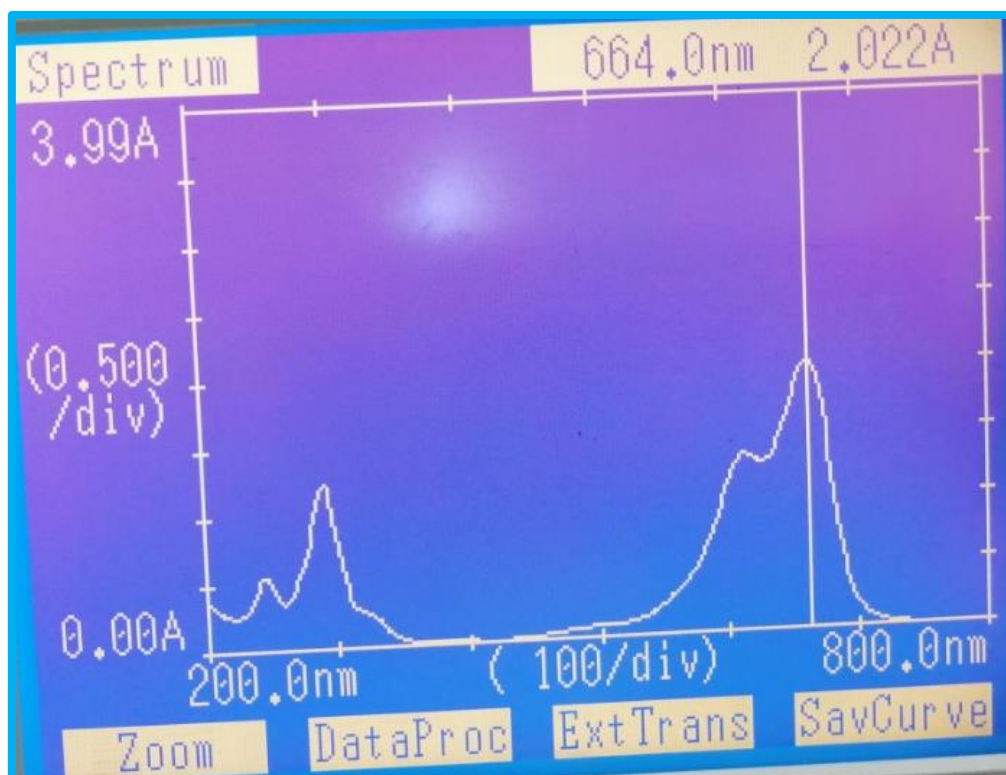


Figure II-14 Spectre d'absorption du bleu de méthylène.

D'après la Figure II-14 la longueur d'onde pour laquelle on obtient le maximum d'absorption de lumière pour Bleu de Méthylène est : $\lambda_{\max} = 664$.

II.7.1.3. Courbe d'étalonnage

Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, les solutions sont diluées à des concentrations bien déterminées à partir d'une solution fille du Bleu de Méthylène de

concentration 50 mg/L. La gamme des concentrations utilisée est : 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, et 7 mg/L. La Figure II-15 représente la courbe d'étalonnage de BM.

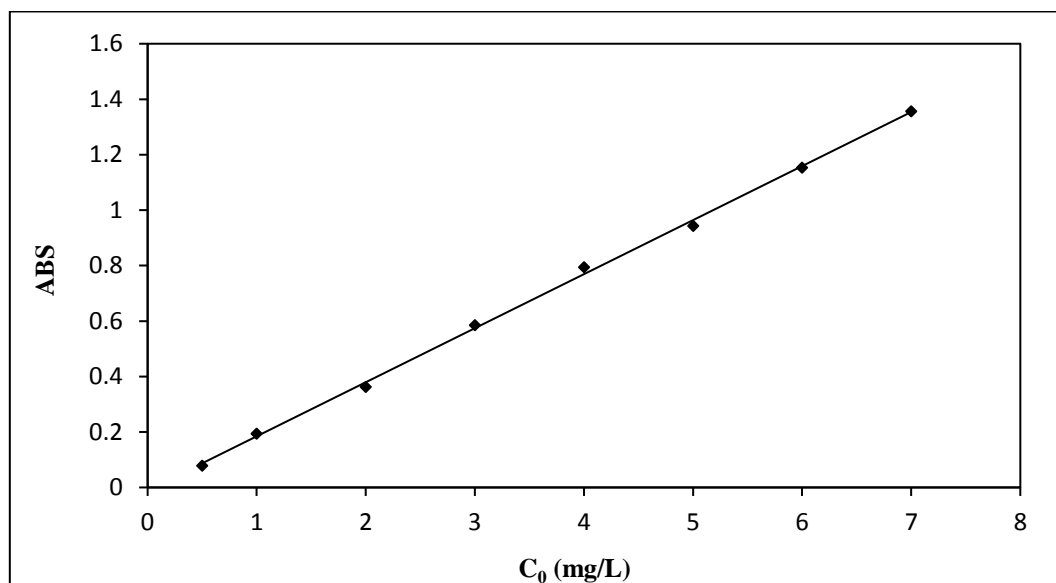


Figure II-15 Courbe d'étalonnage de BM.

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'adsorbant et la méthode de sa préparation ainsi que les matériels et les produits chimiques utilisés, de plus la méthodologie expérimentale a été exposée.

Nous avons également procédé à la caractérisation des coquilles de noix (adsorbant) par différentes techniques à savoir l'indice du bleu de méthylène, l'indice d'iode, les fonctions de surface, pH_{PZC} , et l'infrarouge. Les résultats obtenus ont montré que pH_{PZC} du Coquilles de noix est un peu acide il a la valeur de **5**, le titrage de Boehm révèle que la surface des CN comprend des fonctions acides et basiques à des concentrations presque identiques ($0.075m_{eq}/g \approx 0.0775 m_{eq}/g$). La valeur trouvée de l'indice d'iode est dans le même ordre de grandeur que celle de l'indice du Bleu de Méthylène ($165.1 mg/g \approx 141,03 mg/g$) ce qui donne la propriété aux CN de pouvoir adsorber les petites et grandes molécules car ils possèdent des micropores et méso où macrospore à des rapports proches.



Chapitre III

Chapitre III**Résultats et discussion****III.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous sommes intéressés à l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix, un déchet naturel à faible coût. Dans cette partie, nous allons examiner l'effet des paramètres opératoires ce qui nous aide à connaître la cinétique d'adsorption qui a une grande importance pratique dans la mise en œuvre optimale du matériau adsorbant.

III.2. Effet des paramètres opératoires

Le but de cette partie consiste à optimiser les conditions opératoires d'adsorption de BM par les Coquilles de noix. Les paramètres qui ont été étudiés sont les suivants :

- L'effet de la masse d'adsorbant et du temps de contact ;
- L'effet de la concentration initiale de BM dans la solution aqueuse ;
- L'effet de la température de la solution aqueuse ;
- L'effet de la vitesse d'agitation ;
- L'effet du pH de la phase aqueuse ;
- L'effet de la salinité.

III.2.1. Effet de la masse et du temps de contact

L'effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Bleu de Méthylène a été étudié pour des masses de coquille de noix allons de 0.05 au 0.6 g (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.6 g) pour un volume de solution de 100 mL avec une concentration initiale de 15 mg/L à une température de 20°C. Le mélange a été agité à 300 tr/min pour un temps de contact allons jusqu'à 60 min, temps estimé largement suffisant pour atteindre l'équilibre. Les résultats de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant sont représentés par les Figures III-1 et III-2.

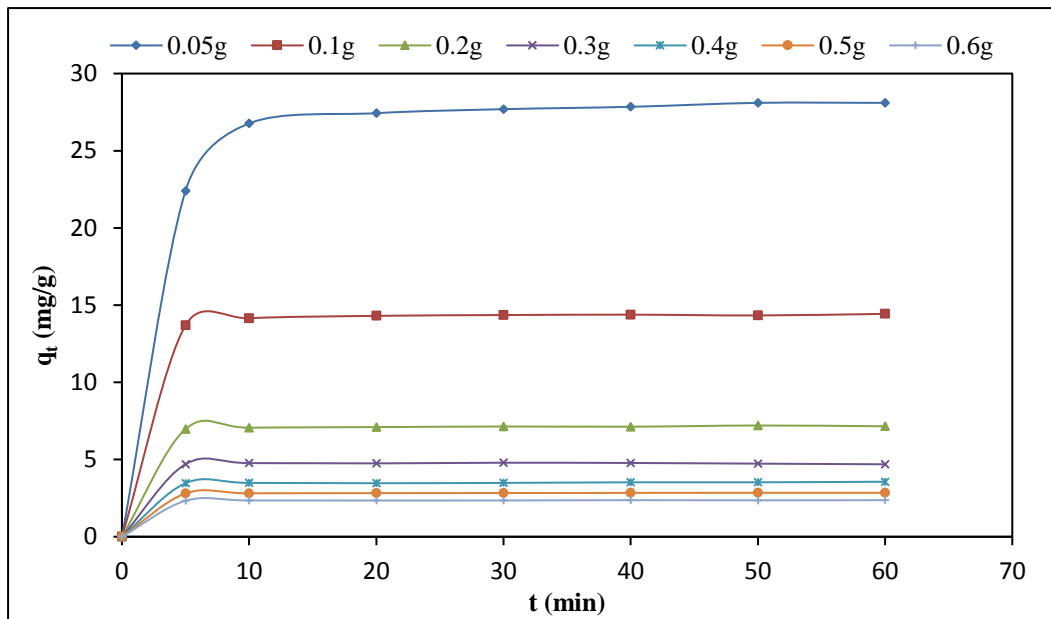


Figure III-1 Évolution de la quantité de BM adsorbée par les coquilles de noix pour différentes masses d’adsorbant. ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 15 \text{ mg/L}$, $w = 300 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Tableau III-1 Temps d’équilibre pour différentes masses d’adsorbant.

m (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
t_e (min)	40	10	10	10	10	10	10

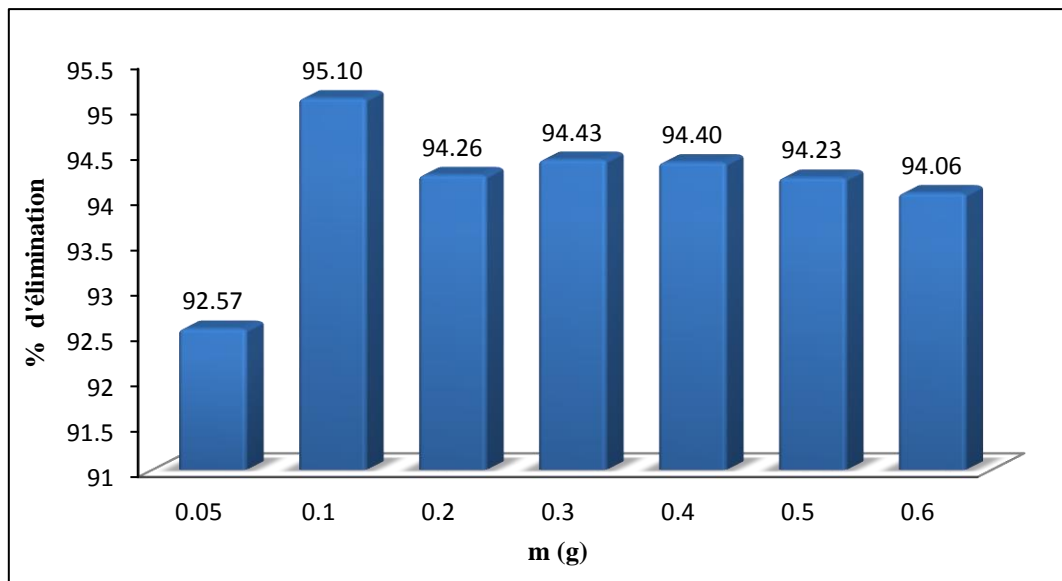


Figure III-2 Evaluation du pourcentage d’élimination de BM pour différentes masses de CN ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 15 \text{ mg/L}$, $w = 300 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Comme nous pouvons le constater à partir de la Figure III-1, la capacité d'adsorption des BM diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, cette dernière passe de 28.10 à 2.36 mg/g lorsque la masse augmente de 0.05 à 0.6 g. En effet, l'augmentation de la dose d'adsorbant fait croître le nombre des sites actifs disponibles pour la fixation de l'adsorbat, ce qui favorise par conséquent la réduction d'avantage du Bleu de Méthylène de la solution dont la concentration initiale est fixe, et l'augmentation du rendement d'adsorption.

La masse optimale pour laquelle on obtient le maximum d'élimination du colorant (95,1%) est égale 0.1 g, Ainsi, cette masse a été sélectionnée pour la réalisation de l'ensemble des expériences suivantes.

Le temps estimé pour atteindre l'équilibre est de 10 min pour pratiquement l'ensemble de masse étudiée pour une concentration de BM de 15 mg/L, ce qui indique la rapidité de processus d'adsorption. Cet équilibre est désigné par le palier obtenu qui n'est autre que signe de saturation des sites d'adsorption à la surface de CN.

III.2.2. Effet de la concentration

Pour montrer l'effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations de BM (5, 15, 30, 45, 60, 75 et 100 mg/L). Ainsi, des suspensions de 100 mL sont mises en contact avec une masse de 0,1 g d'adsorbant, sous une agitation de 300 tr/min pendant 1 heure à une température de 20°C. Les résultats trouvés sont illustrés par les Figures III-3 et III-4.

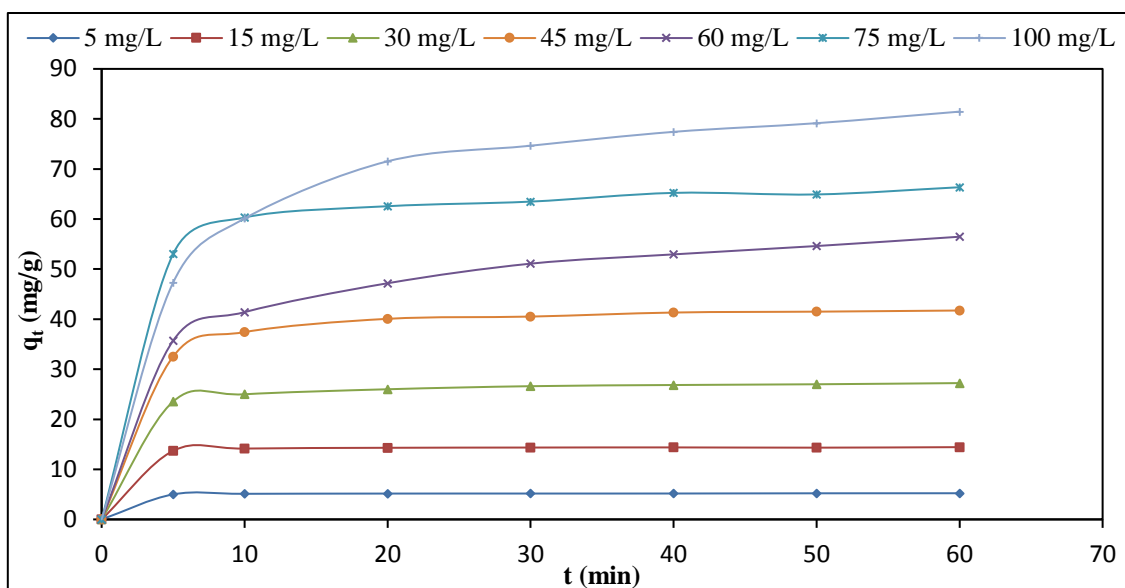


Figure III-3 Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de BM ($V = 100$ mL, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $T = 20^{\circ}\text{C}$).

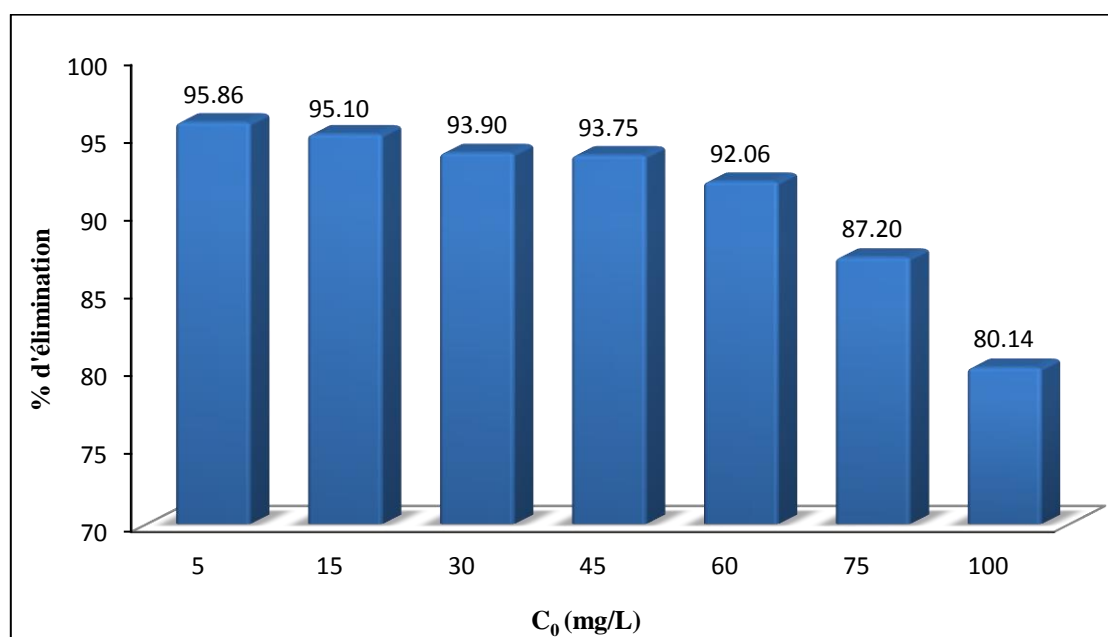


Figure III-4 Evaluation du pourcentage d'élimination du BM pour différentes concentrations initiales ($V = 100$ mL, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $T = 20^{\circ}\text{C}$).

A travers les Figures III-3 et III-4, nous observons que la quantité du Bleu de Méthylène adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Tandis que le pourcentage d'élimination diminue lorsque la concentration augmente ceci est peut-être expliqué par le fait qu'à des concentrations élevées, il y a eu saturation des sites d'adsorption.

III.2.3. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique [65]. Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain-marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30, 40 et 50°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,1 g du CN à la solution du BM (100 mL, 15 mg/L).

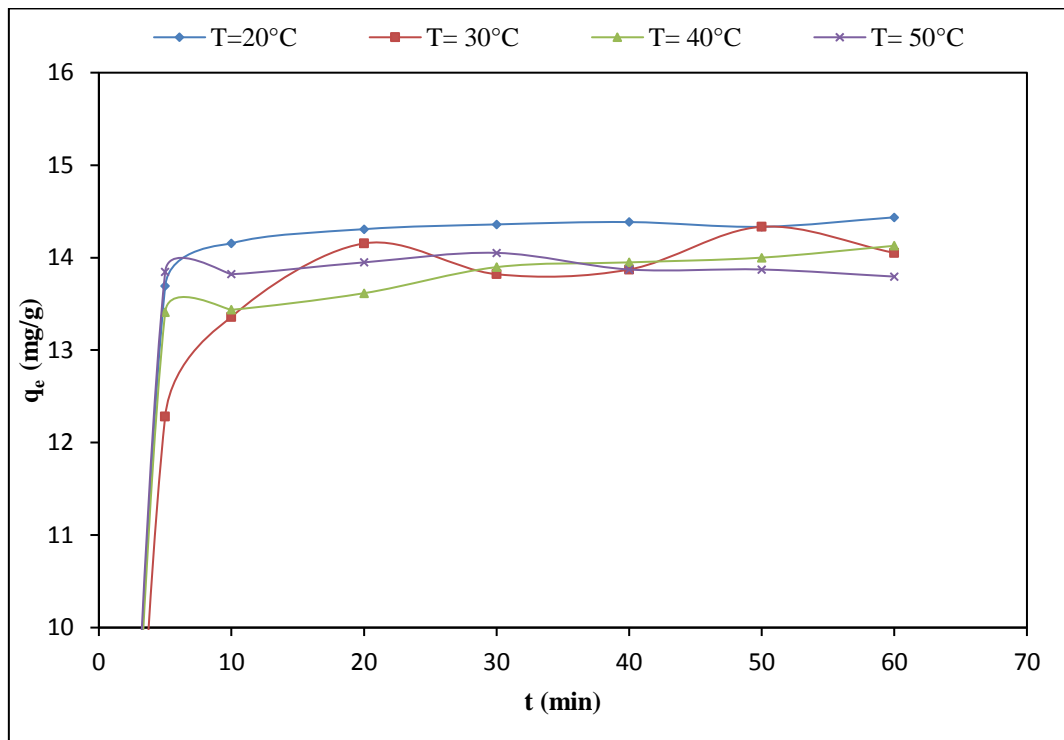


Figure III-5.a Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes températures ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL).

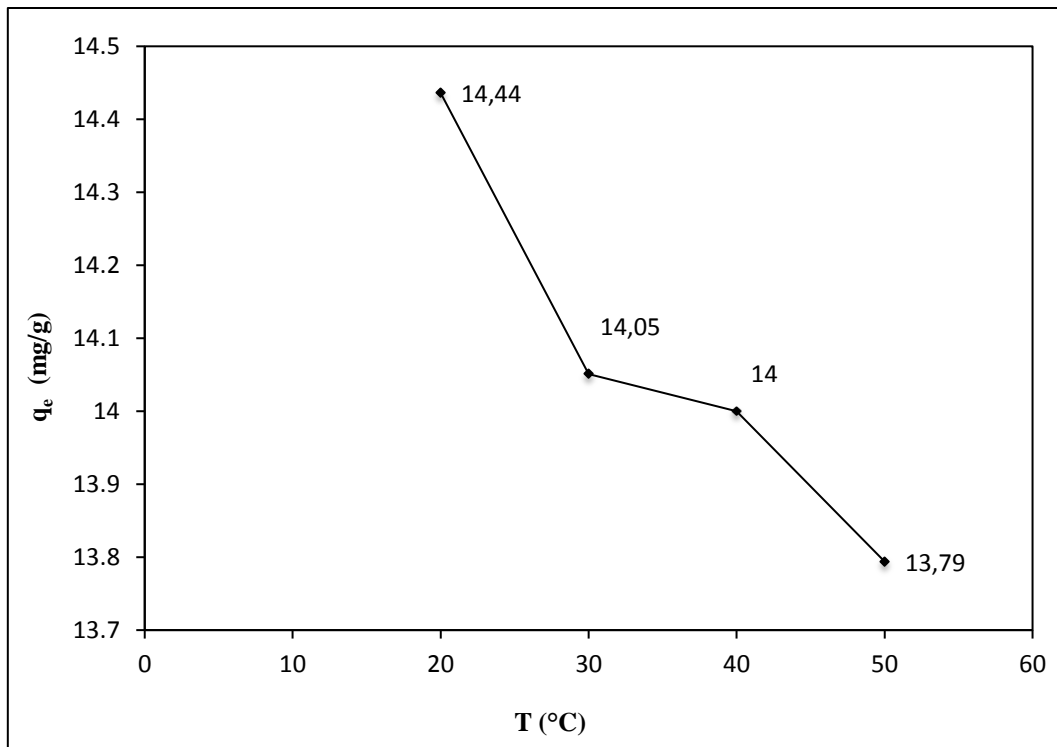


Figure III-5.b Variation de la quantité maximale adsorbée du BM par CN a différentes températures ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL).

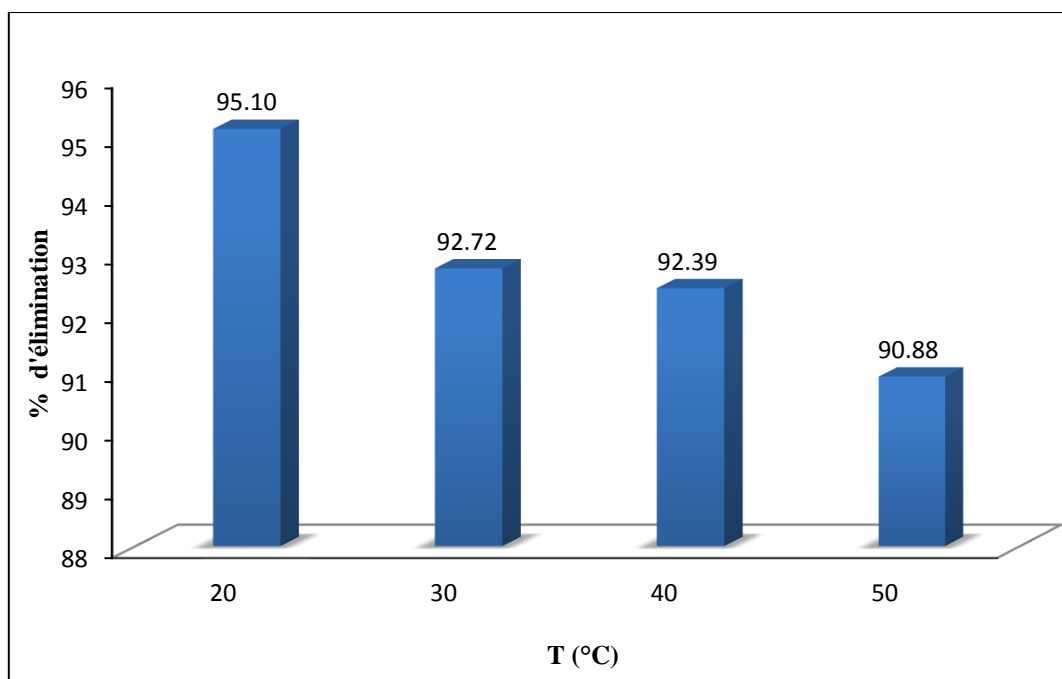


Figure III-6 Pourcentage d'élimination du BM en fonction de la température de milieu ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 300$ tr/min, $V = 100$ mL).

La Figure III-5.b représente la variation de la quantité maximale adsorbée du BM par les CN. D'après cette Figure nous observons que la rétention de BM diminue légèrement en fonction de l'accroissement de la température, ce qui indique que la réaction est exothermique. Ce résultat est similaire à l'étude menée par Mira Abdallah et al [66], lors de l'étude d'adsorption du Bleu de Méthylène par biomatériau à base d'eucalyptus [66], où ils ont trouvé que la température influe négativement sur l'adsorption qui indique que le processus d'adsorption est exothermique. L'exothermicité d'un processus d'adsorption nous laisse prédire que l'adsorption du BM sur les CN est du type physique [67], une étude thermodynamique semble être indispensable pour la confirmation du type d'adsorption qui a eu lieu. Ainsi, la température optimale pour laquelle l'adsorption est meilleure est celle de 20°C.

III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM par les CN a été étudié en variant la vitesse de 100 à 600 tr/min utilisant 0.1 g d'adsorbant et 100 mL de solution de colorant à 15 mg/L pour une température de 20°C.

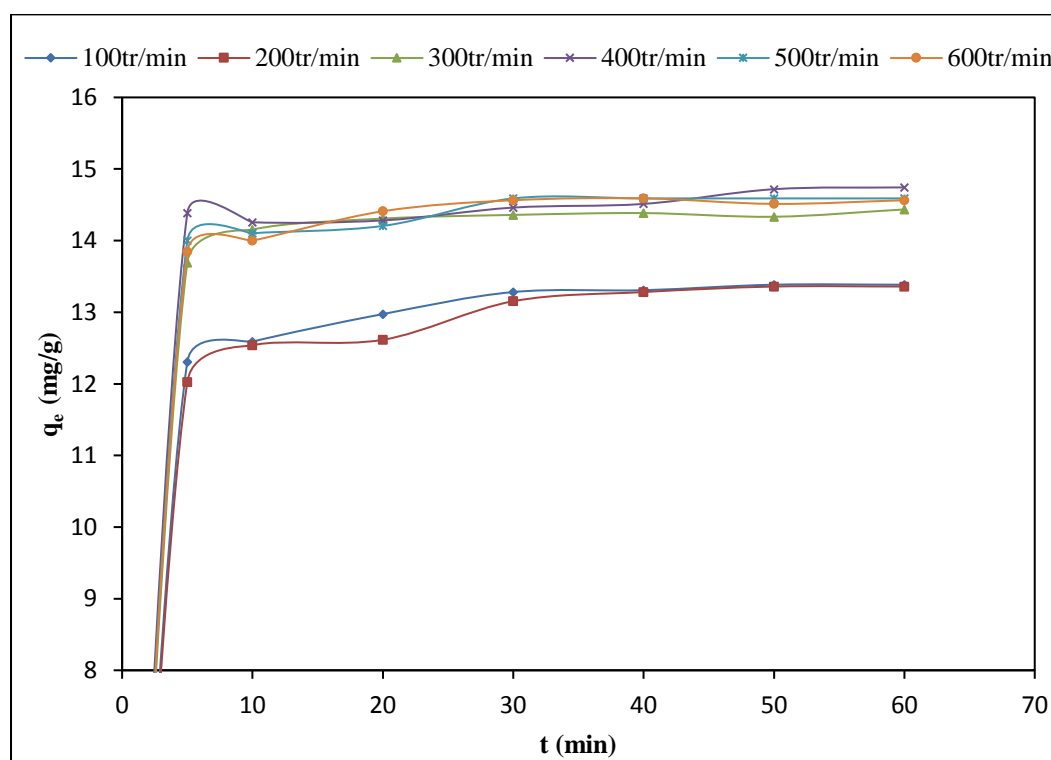


Figure III-7.a Evaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 100$ mL).

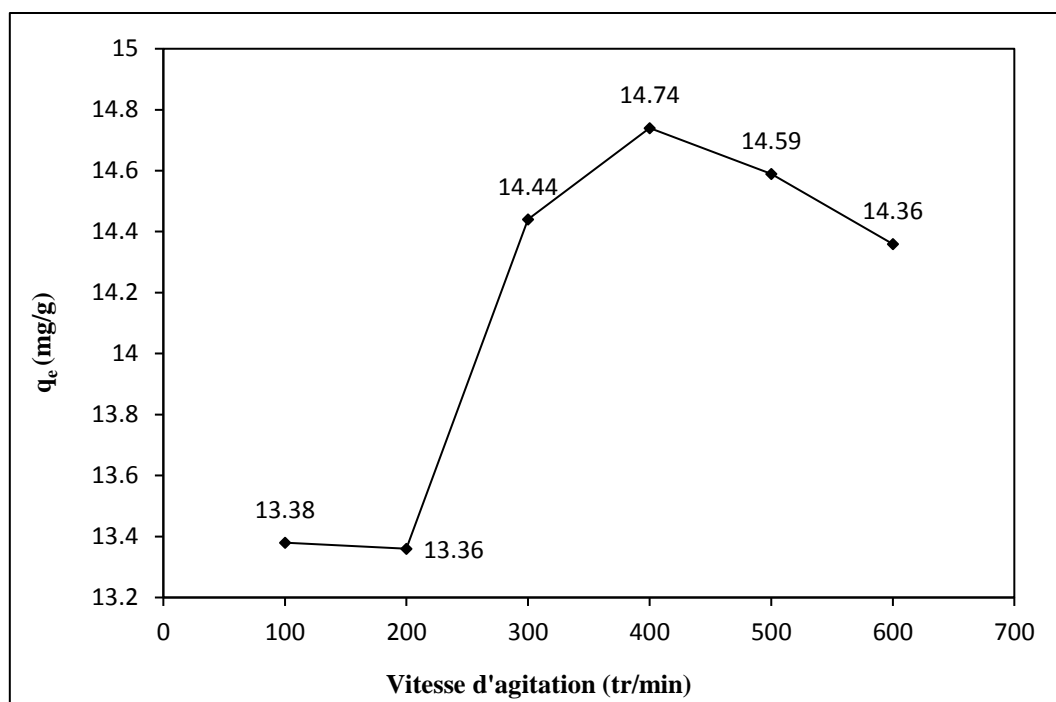


Figure III-7.b Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM par les CN ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 100$ mL).

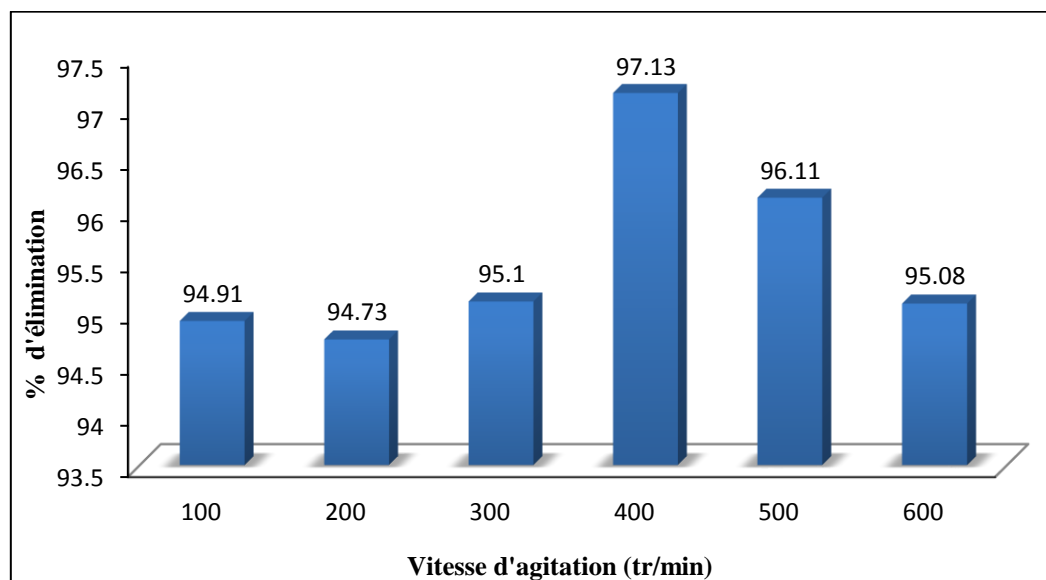


Figure III-8 Pourcentage d'élimination de colorant en fonction de la vitesse d'agitation ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $V = 100$ mL et $T = 20^\circ\text{C}$).

La Figure III-7.b illustre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre du colorant par les coquilles de noix pour différentes vitesses d'agitation. Il est bien clair qu'au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente de 100 à 400 tr/min, la capacité maximale

d'adsorption augmente aussi. Tandis que pour des vitesses d'agitation supérieures à 400 tr/min la capacité d'adsorption des CN diminue pour atteindre une valeur de 95,08 mg/g à 600 tr/min. Il est possible qu'aux vitesses élevées, les molécules de BM non pas suffisamment de temps pour arriver à la surface externe de l'adsorbant, dès que ces dernières s'approchent de la surface des CN, elles seront éloignées à nouveau, ce qui rend leur adsorption plus au moins difficile. Par conséquent, une vitesse de 400 tr/min est choisie comme vitesse optimale, cette vitesse optimale favorise le contact entre les particules de CN et les molécules de colorant.

III.2.5. Effet du pH

Le pH de la solution a un effet important sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable [68].

Afin d'évaluer l'effet du pH sur l'adsorption de BM par les CN, on a fait varier le pH de la solution, tout en gardant les autres conditions opératoires constantes. Le pH de la solution a été varié comme suit : 1, 3, 5, 7, 9 et 11 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 mole/L) ou de la soude NaOH (0,1 mole/L) selon le pH voulu et mesuré à l'aide d'un pH-Mètre de type HANNA PH-2211. Les résultats obtenus sont présentés par les Figures III-9.b et III-10.

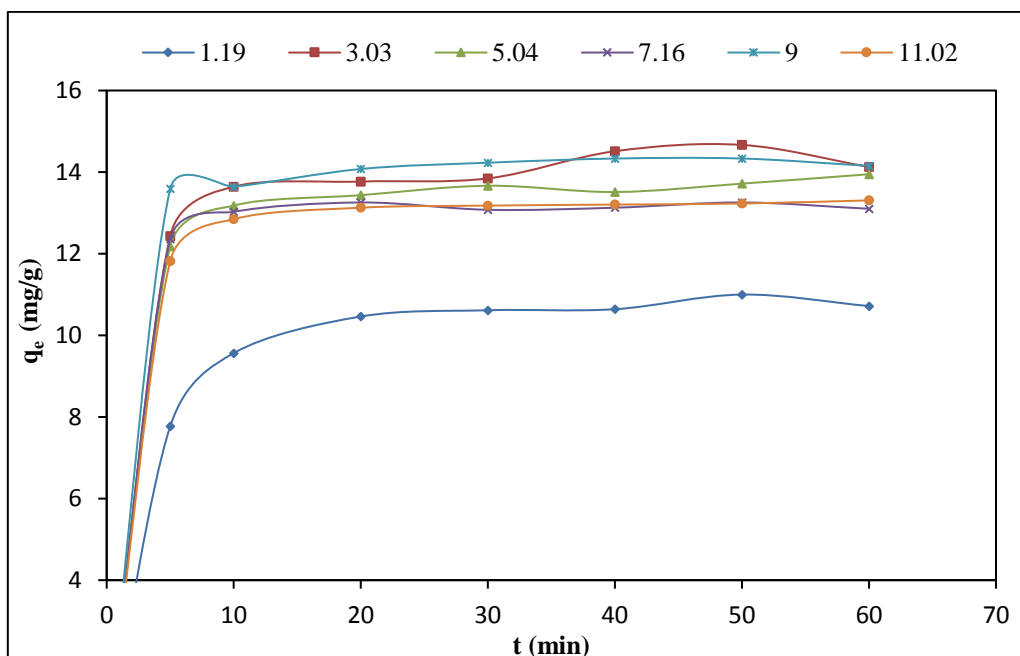


Figure III-9.a Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les coquilles de noix ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0.1$ g, $w = 400$ tr/min, $T = 20^\circ\text{C}$ $V = 100$ mL).

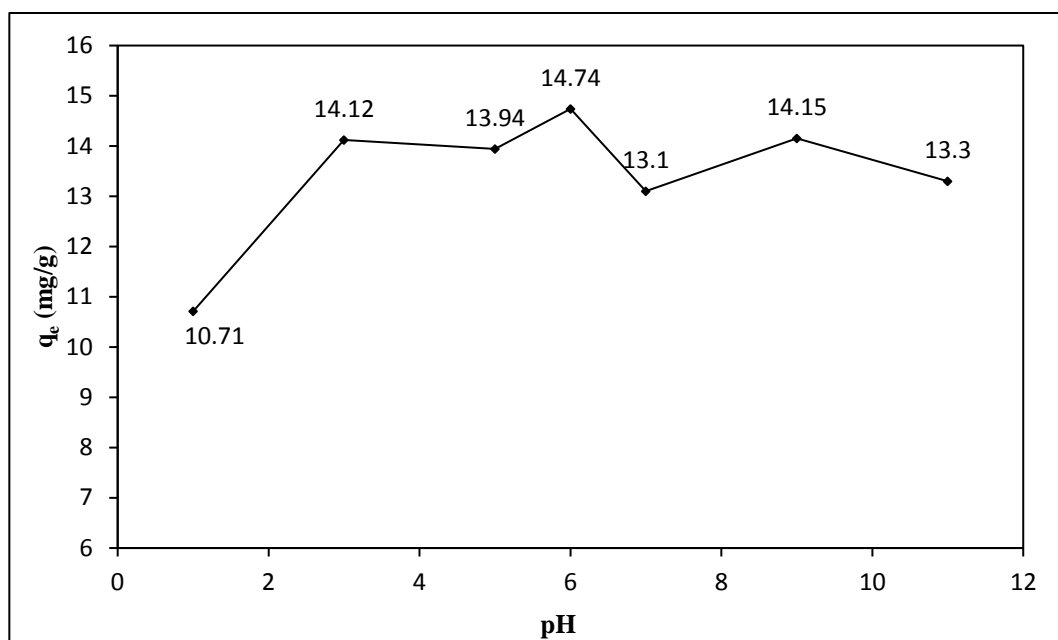


Figure III-9.b Evolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de CN en fonction du temps pour différents pH ($C_0 = 15$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $w = 400$ tr/min).

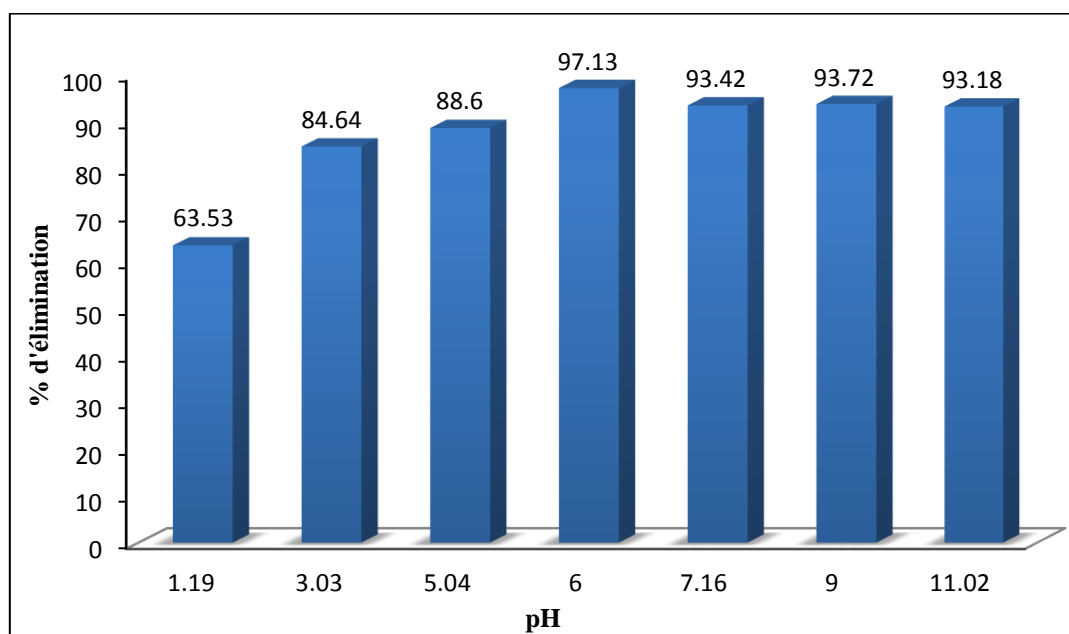


Figure III-10 Pourcentage d'élimination de colorant en fonction du pH de la solution ($C_0 = 15$ mg/L, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $w = 400$ tr/min).

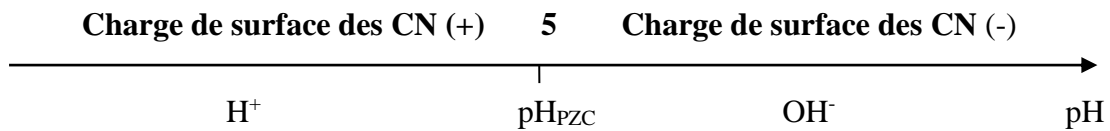


Figure III-11 Charge de surface d'adsorbant en fonction de pH de la solution.

D'après les résultats présentés sur les Figures III-9.b et III-10 on remarque que :

- ✓ L'élimination du Bleu de Méthylène par les CN augmente avec l'augmentation du pH, le rendement passe de 63,53 à 88,6 % lorsque le pH varie de 1 à 5. Dans cet intervalle de pH l'adsorption est faible, cela est dû aux forces de répulsion créées entre la charge positive du solide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 5$) et le colorant cationique (BM). De plus, à pH acide, il existe une adsorption compétitive entre les H^+ et les molécules de BM pour occuper les sites d'adsorption sur les CN. Plus le pH augmente (jusqu'à atteindre $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5$) plus la quantité des H^+ présente en solution diminue, ainsi le BM de méthylène est adsorbée à préférence. Ce résultat est similaire aux travaux menés par Kun Lu et al [48] où ils ont trouvé une faible adsorption à pH acides, cela est dû à la force de répulsion électrostatique entre la surface positive de l'adsorbant testé nFMBO et les cations de BM, cette force s'affaiblissait avec l'augmentation du pH ($>6 = \text{pH}_{\text{PZC}}$ de nFMBO) de la solution, ce qui a augmenté l'adsorption du MB à la surface du nFMBO (pour $\text{pH} > 6$).
- ✓ Pour des pHs supérieurs à 5 il y'a des forces attractives entre la surface chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} = 5$) et le BM cationique. La surface devient négativement chargée donc la force de répulsion sera faible, conduisant à une attraction plus forte du colorant positif (BM). Ce résultat est similaire aux travaux menés par Lotfi Mouni et al [45]. Lors de l'étude de l'élimination de BM par adsorption sur les Kaolin, ou ils ont trouvé qu'au-delà de la valeur de pH_{PZC} , les particules de kaolin ont acquis des charges de surface négatives, conduisant à une attraction électrostatique plus forte par rapport au colorant cationique BM. D'autre part il n'y a pas de compétition avec d'autres molécules pour occuper les sites actifs à la surface de CN car la concentration des H^+ dans cette plage de pH est minimale.
- ✓ La valeur maximale de la quantité adsorbée à l'équilibre des coquilles de noix était celle sans modification du pH (pH naturel sans modification = 6).

III.2.6. Effet des sels

L'effet de la salinité du milieu sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix a été étudié en présence de chlorure de potassium (KCl) à différentes concentrations (20, 40, 60, 80 et 100 mg/L) dans une solution de 100 mL contenant le colorant à une concentration initiale égale 15 mg/L. La masse de l'adsorbant utilisée est de 0,1 g.

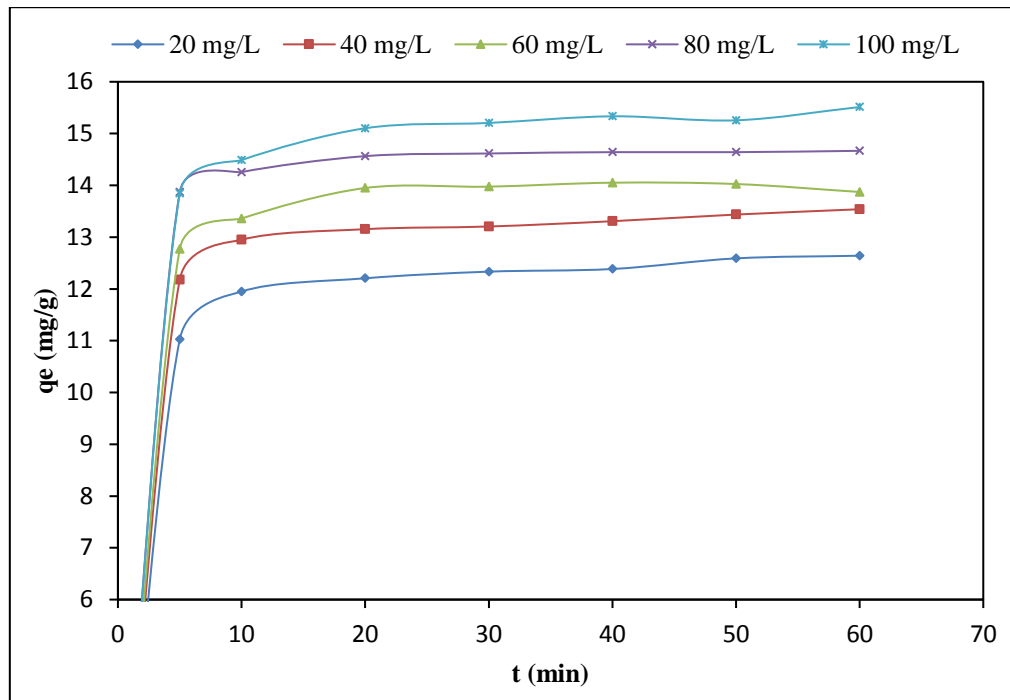


Figure III-12.a Effet des sels sur la quantité adsorbée de bleu de méthylène par les coquilles de noix ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min).

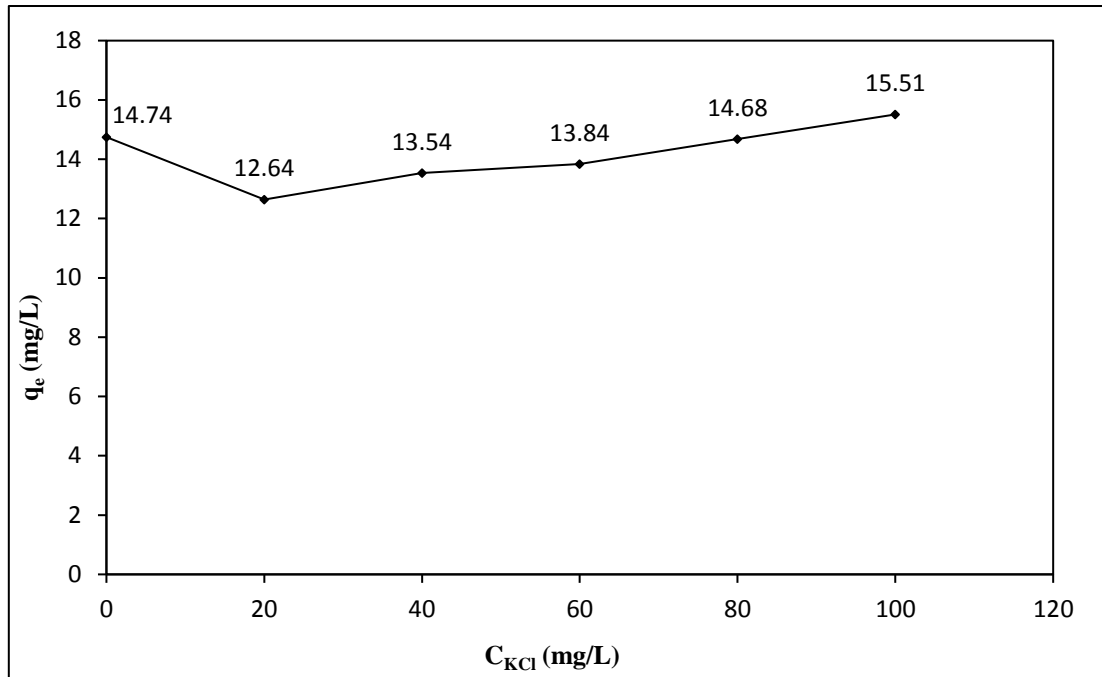


Figure III-12.b Effet de sel (KCl) sur l'adsorption de BM par les CN ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min).

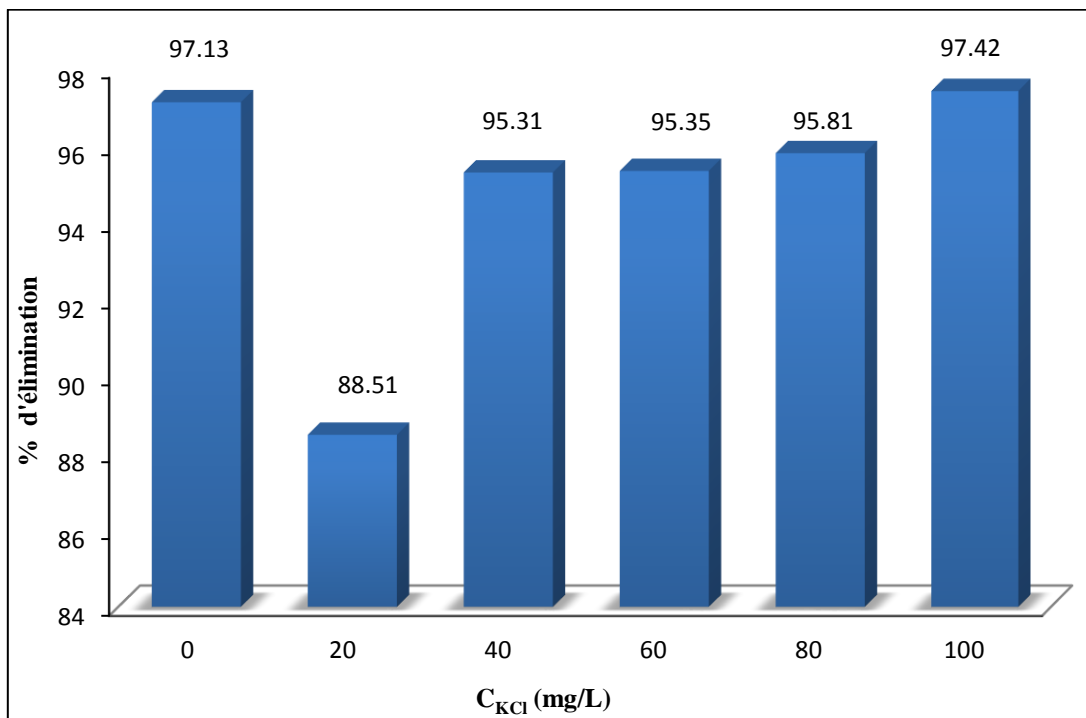


Figure III-13 Pourcentage d'élimination de BM en fonction des concentrations de KCl ($C_0 = 15$ mg/L, $m = 0,1$ g, $V = 100$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $w = 400$ tr/min).

Les Figures III-12.b et III-13 montrent l'effet de sel sur l'adsorption du BM par les CN.

Par comparaison entre l'adsorption sans et après ajout du sel; nous remarquons que la quantité adsorbée diminue de 14.74 à 12.64 mg/g pour une concentration de sel égale à 20 mg/L, puis elle commence à augmenter progressivement avec l'ajout du sel jusqu'à atteindre un maximum de 15.51 mg/g pour une concentration de 100 mg/L du KCl. La diminution de la quantité de colorant adsorbée est probablement dû à la compétition entre les cations du sel et le Bleu de Méthylène pour occuper les sites d'adsorption.

D'autre part, nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée de 12.64 à 15.51 mg/g et du pourcentage d'élimination de 88.51 à 97.42 % avec l'augmentation de la concentration de sel de 20 à 100 mg/L. Ce phénomène a été observé lors l'adsorption de BM sur l'argile dans l'étude menée Ana P. P. Cione et al [69], il a été constaté que l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules de l'argile, donnant lieu ainsi à la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux, ou les molécules de colorant cationique seront piégés dans des espaces créés par l'association des particules d'argile, ce qui améliore le processus d'adsorption [69], donc probablement le même phénomène a eu lieu dans notre cas et une agglomération des particules de CN a été produite pour donner lieu à la formation d'une porosité nouvelle. Fedoseeva et al [70] ont montré que l'augmentation de la force ionique du milieu, conduit d'une part à la formation d'agrégats de colorant, le vert de malachite (VM), et diminue la solubilité de colorant dans la solution d'autre part. Ainsi, le colorant montre moins d'affinité pour la solution et son adsorption est ainsi favorisée. Ce résultat est aussi similaire aux travaux menés par Mehmet Dogan et al [71], lors de l'étude de l'élimination du violet et du méthyle et Bleu de Méthylène sur sépiolite où ils ont trouvé que l'augmentation de la force ionique (NaCl) a considérablement augmenté le taux d'adsorption de deux colorants sur la sépiolite.

III.3. Conclusion

Cette partie expérimentale a été consacrée à l'étude de l'effet des paramètres opératoires sur l'élimination du BM par adsorption sur CN en poudre. Il a été conclu que :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes d'agitation pour l'ensemble des masses d'adsorbant testées.
- La capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant diminue de 53.28 à 4.863 mg/g avec l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0.05 à 0.6 g, le maximum d'élimination a été observé pour la masse optimale de CN égale à 0.1 g.

- La vitesse qui assure une bonne agitation et distribution des molécules du BM dans la solution est celle de 400 tr/min.
- Le pH acide est défavorable pour l'adsorption de BM, au-delà de pH_{PZC} l'adsorption s'améliore et elle est maximale à pH naturel sans modification.
- L'effet de la température de la solution nous informe que l'augmentation de la température a pour effet la diminution du taux d'adsorption, ce qui indique que le processus d'adsorption de BM par les CN est exothermique.
- Enfin l'augmentation de la concentration initiale de BM et de la force ionique améliore l'adsorption.



Chapitre IV

Chapitre IV**Modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption****IV.1. Introduction**

Dans ce dernier chapitre, qui constitue la partie modélisation des résultats de notre travail, contient l'application des différents modèles cinétiques et les isothermes d'adsorption pour vérifier la validité de nos résultats expérimentaux et aussi les limites d'application des modèles.

L'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix est modélisée par plusieurs isothermes telles que Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich, Kiselev et Fowler-Guggenheim.

La modélisation des cinétiques d'adsorption et la détermination des vitesses d'adsorption ainsi que les étapes limitantes du processus d'adsorption a été réalisée par l'application de plusieurs modèles cinétiques telles que Pseudo premier-ordre (modèle de Lagergren), Pseudo second-ordre (modèle de Blanchard), Elovich, Boyd et Weber et Morris.

IV.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la conception et la détermination des mécanismes d'interaction existants entre l'adsorbant et l'adsorbat à l'équilibre. Cependant, les isothermes d'adsorption du BM par les coquilles de noix ont été étudiées aux températures de 20, 30 et 40°C, pour de différentes concentrations initiales du colorant. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure IV-1.

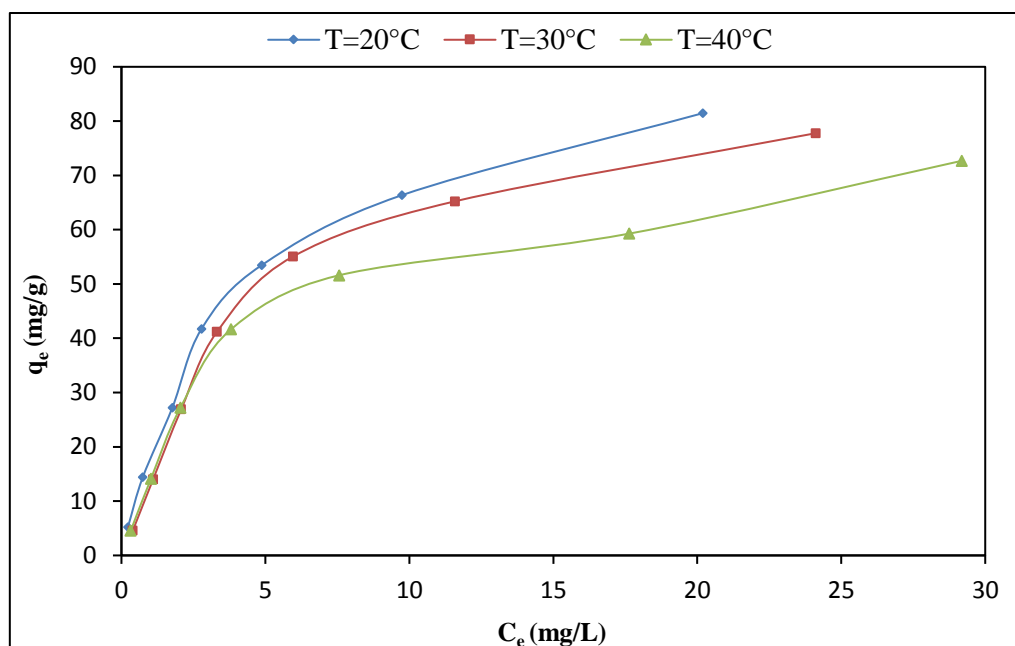


Figure IV-1 Isothermes d'adsorption de BM par les CN à différentes températures 20, 30 et 40°C.

Selon la Figure IV-1, les isothermes obtenues aux températures étudiées (20, 30 et 40°C) montrent que la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e donne une courbe de concavité tournée vers le bas ce qui la rend similaire avec l'isotherme de type L (dites de Langmuir). Selon la classification de Giles, ce type d'isotherme montre généralement une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé [72]. De plus, ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [19].

On remarque aussi que l'augmentation de la température affecte négativement la quantité adsorbée à l'équilibre, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique et physique, ce qui signifie aussi un affaiblissement des forces d'attraction entre l'adsorbant et le colorant [73].

VI.2.1. Isotherme de Langmuir

L'application des cinq formes linéaires du modèle de Langmuir aux résultats d'équilibre d'adsorption de BM par les CN aux températures de 20, 30 et 40°C est représentée par la Figure IV-2, les paramètres des cinq formes linéaires du modèle de Langmuir sont regroupés dans le Tableau IV-1.

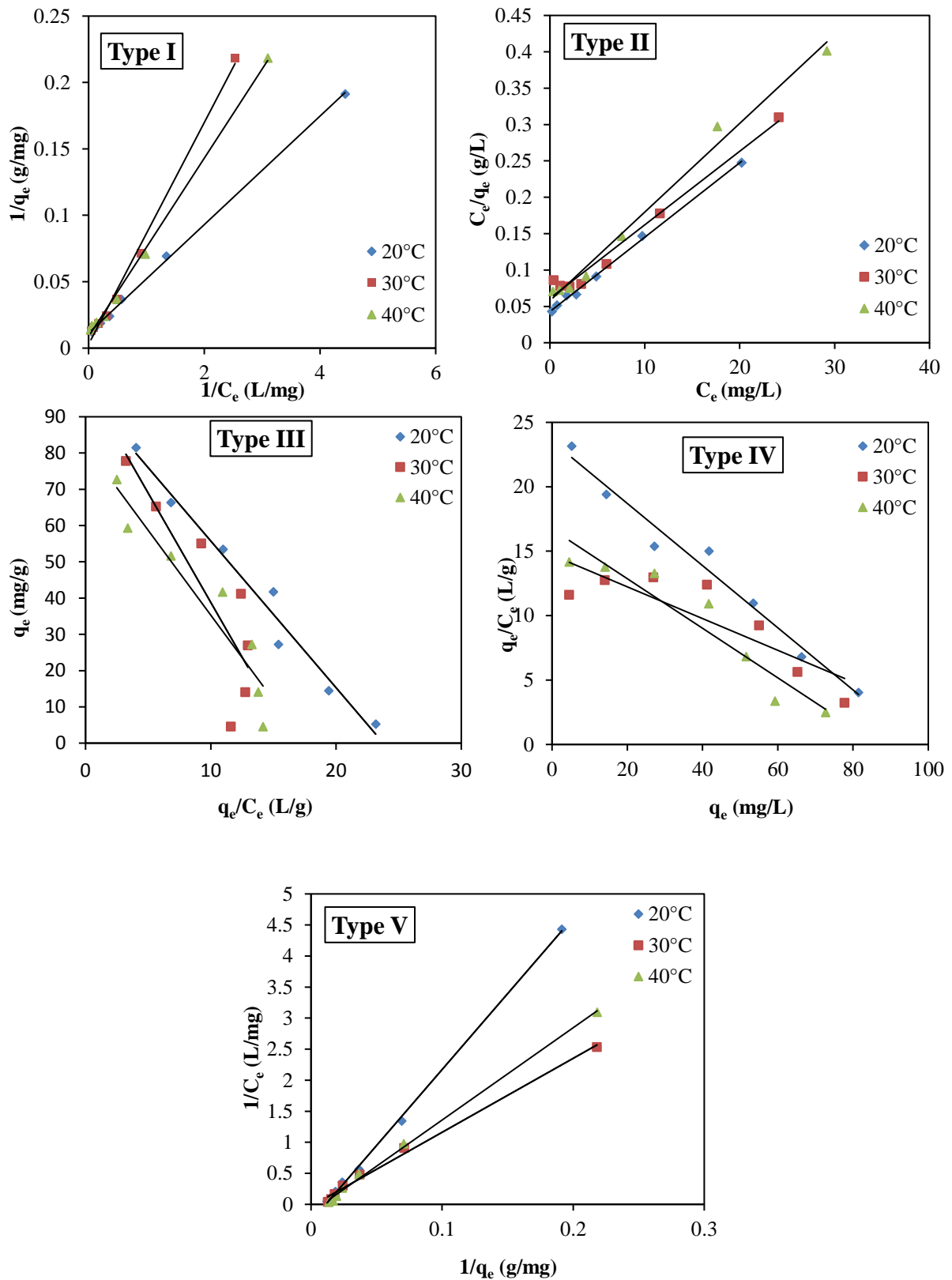


Figure IV-2 Modélisation des isothermes d'adsorption par les cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures.

Tableau IV-1 Coefficients de corrélation et paramètres des cinq formes linéaires de Langmuir à différentes températures.

Type	Equation [74]	T = 20°C			T = 30°C			T = 40°C		
		q _m (mg/g)	K (L/mg)	R ²	q _m (mg/g)	K (L/mg)	R ²	q _m (mg/g)	K (L/mg)	R ²
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	88.49	0.276	0.999	357.1	0.033	0.994	113.6	0.131	0.997
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot K}$	98.03	0.238	0.998	99.01	0.165	0.979	81.96	0.211	0.989
III	$q_e = -\frac{1}{K} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	96.18	0.247	0.976	99.10	0.165	0.743	82.11	0.213	0.901
IV	$\frac{q_e}{C_e} = -K \cdot q_e + K \cdot q_m$	97.56	0.241	0.976	119.3	0.123	0.743	86.91	0.192	0.901
V	$\frac{1}{C_e} = K \cdot q_m \cdot \frac{1}{q_e} - K$	88.90	0.275	0.999	396.9	0.03	0.994	115.5	0.128	0.998

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir peut présenter des différences lors de l'estimation des paramètres de chaque forme, il paraît que la méthode de linéarisation intervient dans l'estimation de ces derniers. Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus montrent que les coefficients de corrélation obtenus par les cinq formes linéaires sont très satisfaisants avec une exception de ceux obtenus par la forme III et IV pour la température de 30°C. Les coefficients de corrélation obtenus à l'aide de l'équation de Langmuir type I et V pour tous les cas testés sont plus élevés que ceux des autres formes et ils sont très bons (≥ 0.994). La bonne linéarisation indique que le modèle de Langmuir peut décrire les données d'adsorption de BM par les CN, ainsi les théories proposées par ce modèle sont applicables à cette adsorption. Il s'agit d'une adsorption en monocouche et que chaque site d'adsorption ne doit contenir qu'une seule molécule d'adsorbat.

Les capacités maximales d'adsorption de la monocouche sont pratiquement du même ordre de grandeur pour les différentes formes, elles sont comprises entre 81,96 et 99,1 mg/g. Des valeurs plus élevées ont été observées pour la température de 30 et 40°C des trois formes linéaires I, IV et V.

- Calcul de la favorabilité

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de paramètre d'équilibre R_L , qui est une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre [75].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

R_L : Facteur de séparation (ou paramètre d'équilibre) ;

K : Constante d'isotherme de Langmuir ;

C_0 : Concentration initiale (15 mg/L).

La valeur R_L indique que la nature de l'adsorption est défavorable si $R_L > 1$, linéaire si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ et irréversible si $R_L = 0$ [75].

Tableau IV-2 Favorabilités à différentes températures pour les cinq formes linéaires de Langmuir.

Type	20°C		30°C		40°C	
	K (L/mg)	R_L	K (L/mg)	R_L	K (L/mg)	R_L
I	0,276	0,19	0,033	0,67	0,131	0,34
II	0,238	0,22	0,165	0,29	0,211	0,24
III	0,247	0,21	0,165	0,29	0,213	0,24
IV	0,241	0,22	0,123	0,35	0,192	0,26
V	0,275	0,20	0,03	0,69	0,128	0,34

Selon les résultats obtenus pour les différentes températures et les cinq formes le R_L calculé est compris entre zéro et un ($0 < R_L < 1$) ce indique que l'isotherme de Langmuir est favorable [75], pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix.

Selon l'équation de calcul de surface spécifique par adsorption du Bleu de Méthylène reportée au chapitre II paragraphe II.4.1, nous pouvons calculer la surface spécifique selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BM}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = 3.29 \times 10^3 \times Q_m \quad (\text{IV-2})$$

En appliquant la capacité maximale déduite de la forme linéaire I à la température de 20°C on obtient :

$$S_{\text{BM}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = 3.29 \times 10^3 \times Q_m$$

$$S_{\text{BM}} = 291.6 \text{ m}^2/\text{g}$$

La surface spécifique estimative calculée par la capacité d'adsorption du Bleu du Méthylène est plus au moins importante pour un adsorbant naturel sans activation. Cette surface représente la surface des méso et macropores faciles à la pénétration et l'adsorption de la molécule du bleu de méthylène.

IV.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de BM par les CN à différentes températures. Les résultats de modélisation par ce modèle sont présentés sur la Figure IV-3. Alors que les paramètres de Freundlich et les coefficients de corrélation sont consignés dans le Tableau IV-3.

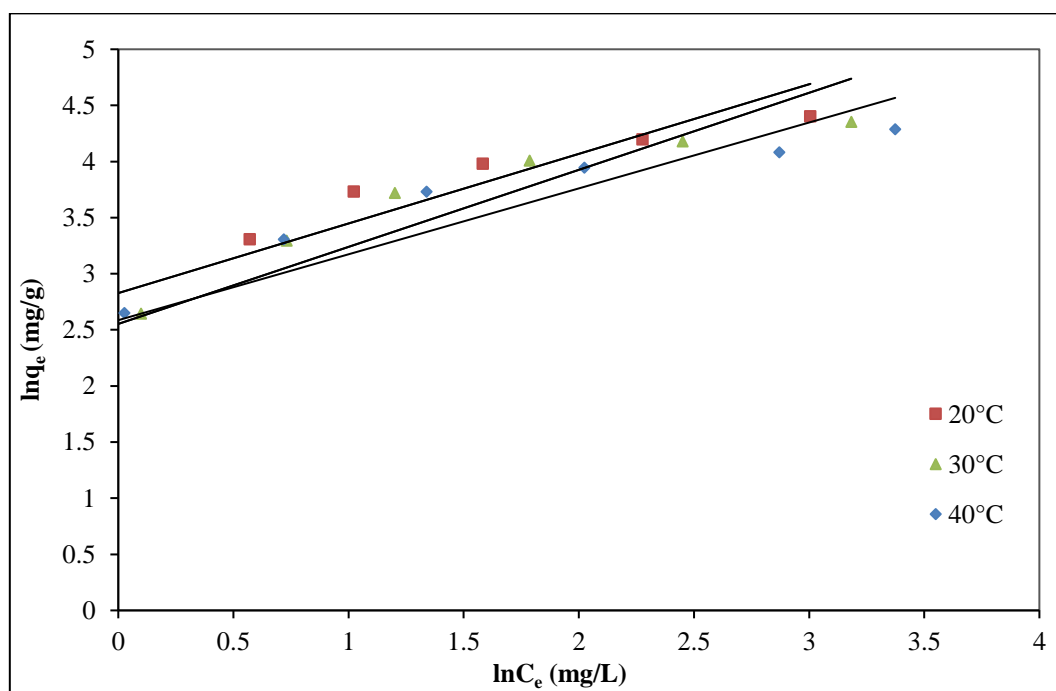


Figure IV-3 Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich à différentes températures.

Tableau IV-3 Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de Freundlich.

T (°C)	K_F $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$	n	R ²
20	16.905	1.612	0.953
30	12.843	1.456	0.913
40	13.281	1.703	0.909

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que :

- La valeur du paramètre n est supérieure à 1 pour les trois températures choisies, cela signifie que l'adsorption de BM par les coquilles de noix est favorable [38].
- Les coefficients de corrélation sont satisfaisants mais par comparaison avec ceux obtenus par le modèle de Langmuir, ces derniers sont supérieurs à ceux déterminés par la relation de Freundlich. Ainsi, le modèle de Langmuir est plus adapté aux données d'équilibre que celui de Freundlich pour la modélisation des données d'équilibre d'adsorption de BM par les CN.

Ceci nous laisse conclure que l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix est une adsorption en monocouche.

Afin de vérifier la validité du modèle de Langmuir par rapport au modèle de Freundlich, il est intéressant de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre à partir des concentrations à l'équilibre et des paramètres calculés de chaque modèle déterminé précédemment.

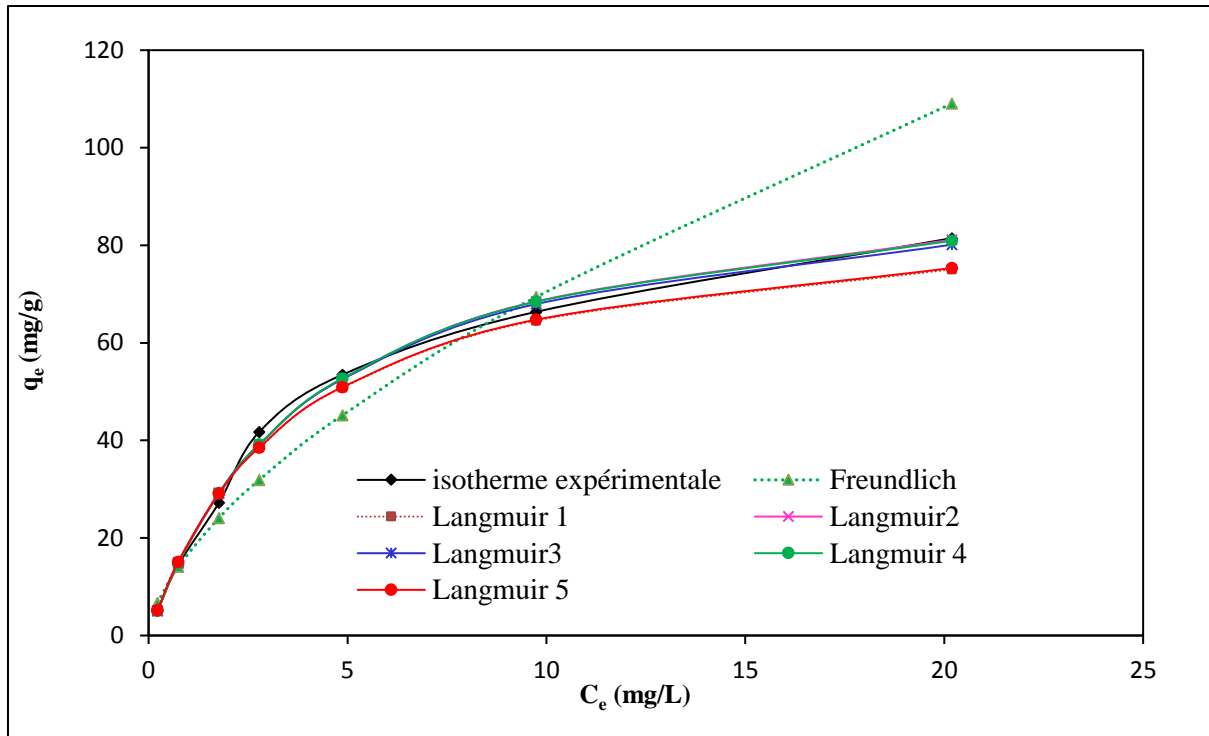


Figure IV-4 Comparaison entre l'isotherme expérimentale et celles prédites par le modèle de Freundlich et Langmuir à 20°C.

La Figure VI-4 montre les tracés des isothermes théoriques (modèles de Langmuir et Freundlich) comparés aux données expérimentales pour l'adsorption de BM sur les CN à 20°C. Il ressort clairement de cette Figure qu'il existe un écart entre la courbe simulée par le modèle de Freundlich et les données expérimentales. Contrairement au modèle de Freundlich, les représentations prédictives par le modèle de Langmuir sont trop proches des données expérimentales. Ce résultat nous laisse conclure que l'isotherme de Langmuir est la plus adaptée pour la modélisation des données d'équilibres d'adsorption de BM par les CN.

IV.2.3. Isotherme de Temkin

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin à la température de 20°C sont présentés par la Figure IV-5 et les paramètres du modèle ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau IV-4.

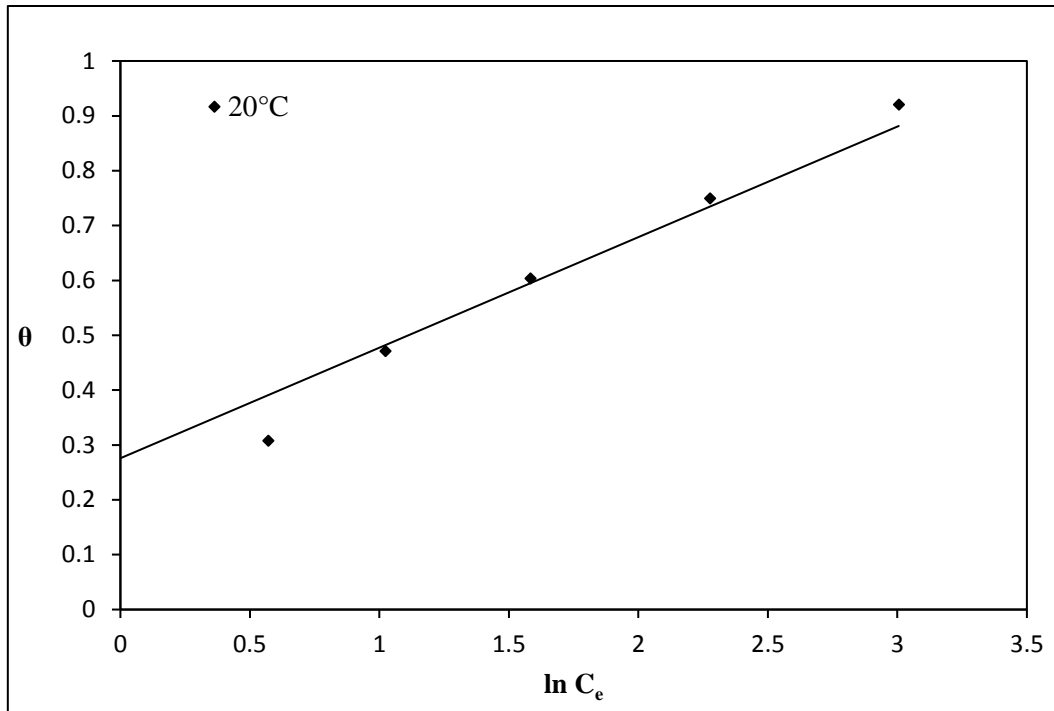


Figure IV-5 Modélisation des isothermes d'adsorption de BM par les CN par l'équation de Temkin.

Tableau IV-4 Paramètres et les coefficients de déterminations du modèle de Temkin.

T (°C)	ΔQ (KJ/mole)	K_T (L/mg)	R^2
20	12.089	3.932	0.968

D'après les résultats du Tableau IV-4, on remarque que :

- ✓ Le coefficient de détermination obtenu est plus au moins satisfaisant ($R^2 \geq 0,968$), ce qui confirme que les isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix peuvent être décrites par l'isotherme de Temkin ;
- ✓ La variation d'énergie d'adsorption (ΔQ) est positive, ce qui indique que le processus élémentaire de l'adsorption est exothermique [76].

IV.2.4. Isotherme de Dubinin et Radushkevich

La modélisation d'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix selon l'équation de Dubinin et Radushekevich à la température 20°C est présentée sur la Figure IV-6 et les paramètres du modèle ainsi que les coefficients de détermination sont consignés dans le Tableau IV-5.

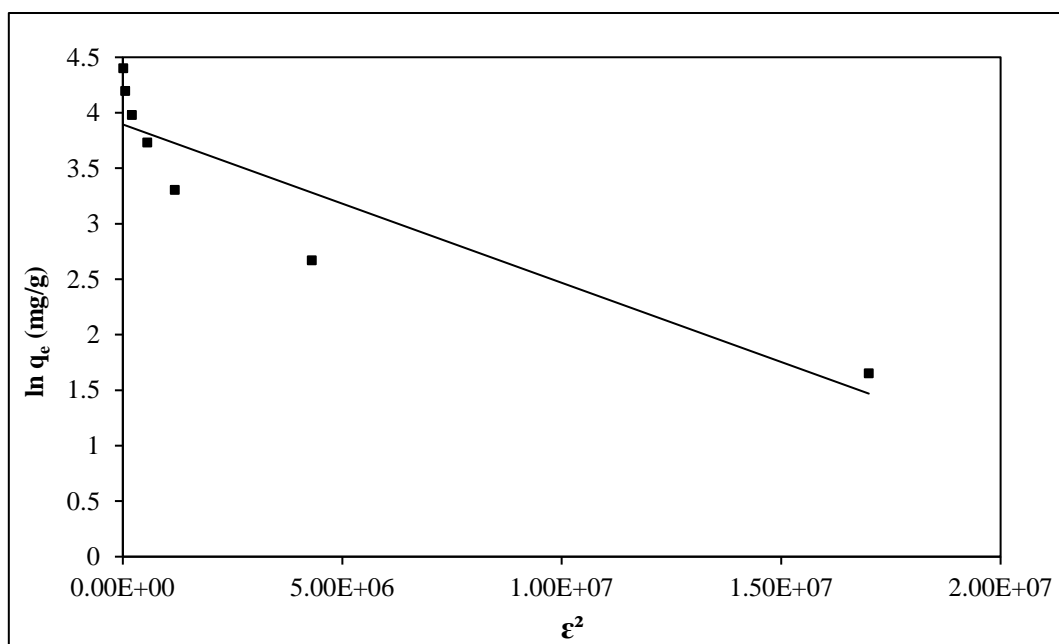


Figure IV-6 Modélisation des données d'équilibre d'adsorption de BM par les CN selon l'équation de Dubinin et Radushkevich à 20°C.

Tableau IV-5 Paramètres et coefficient de détermination du modèle de Dubinin et Radushkevich à 20°C.

T (°C)	K_{DR} (mole ² /J ²)	q_m (mg/g)	E (KJ/mole)	R ²
20	1.43×10^{-7}	49.14	1.87	0.831

D'après les résultats rassemblés dans le Tableau IV-4, on remarque que la valeur de coefficient de détermination est mauvaise; donc une mauvaise linéarisation. La non applicabilité de la forme linéaire aux données d'équilibre veut dire que le modèle de Dubinin et Radushkevich ne peut pas modéliser les données d'équilibre d'adsorption de BM par les CN. L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ/mole ($1,87 < 8$ KJ/mole), ce qui indique que la physisorption est majoritaire et dominante pour l'adsorption du BM par les CN. Ce résultat est compatible avec celui trouvé lors de l'établissement des isothermes d'adsorption de BM, où nous avons trouvé que l'accroissement de la température influe négativement sur le taux de colorant adsorbée, qui n'est autre que signe de l'exothermicité et probablement d'une physisorption. Ce résultat est similaire aux travaux menés par Saudi et Hamouma [77]. Lors de l'étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur une argile acidifiée, où ils ont trouvé que l'adsorption est physique.

IV.2.5. Isotherme de Kiselev

Les résultats de la modélisation d'adsorption de BM par les CN à 20°C selon l'équation de Kiselev sont montrés par la Figure IV-7 et les paramètres et les coefficients de détermination du modèle sont regroupés dans le Tableau VI-6.

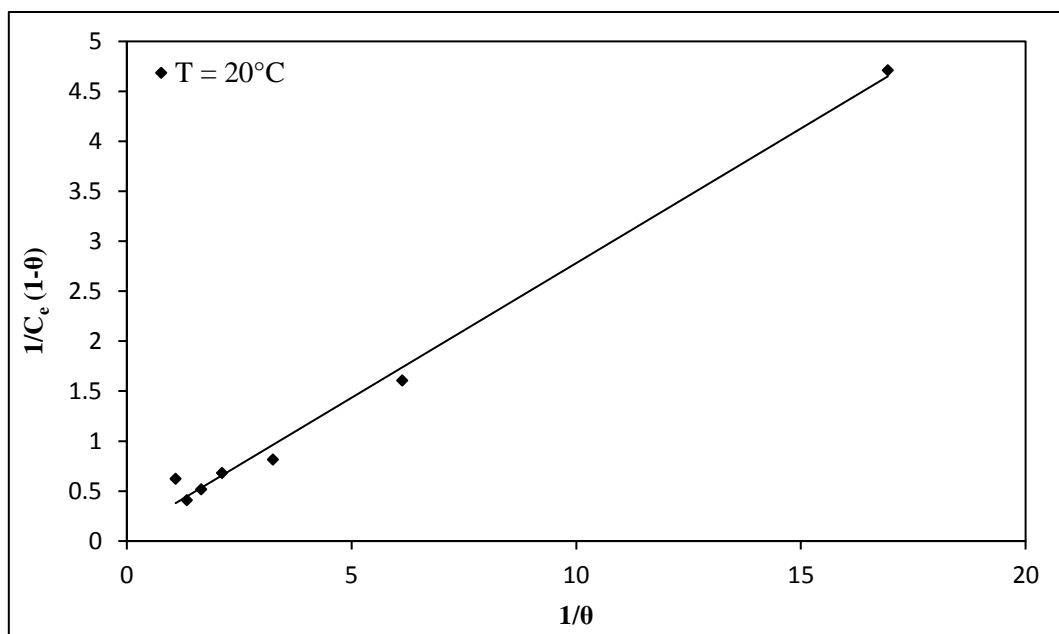


Figure IV-7 Modélisation d'adsorption de BM par les CN à 20°C selon l'équation de Kiselev.

Tableau IV-6 Paramètres du modèle de Kiselev.

T (°C)	K ₁ (L/mg)	K _n	R ²
20°C	0.269	0.334	0.993

D'après les résultats du Tableau IV-6, on remarque que :

- ✎ La valeur de coefficient de constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées (K_n) est positive cela indique qu'il y a eu formation de complexe entre les molécules adsorbées ;
- ✎ Les données d'adsorption de BM par les CN peuvent être décrites convenablement par le modèle de Kiselev du fait que le coefficient de détermination est très satisfaisant (R² ≥ 0.993).

IV.2.6. Isotherme de Fowler–Guggenheim

La modélisation d'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix selon l'équation de Fowler-Guggenheim à la température 20°C est présentée sur la Figure IV-8 et les paramètres du modèle sont consignés dans le Tableau IV-7.

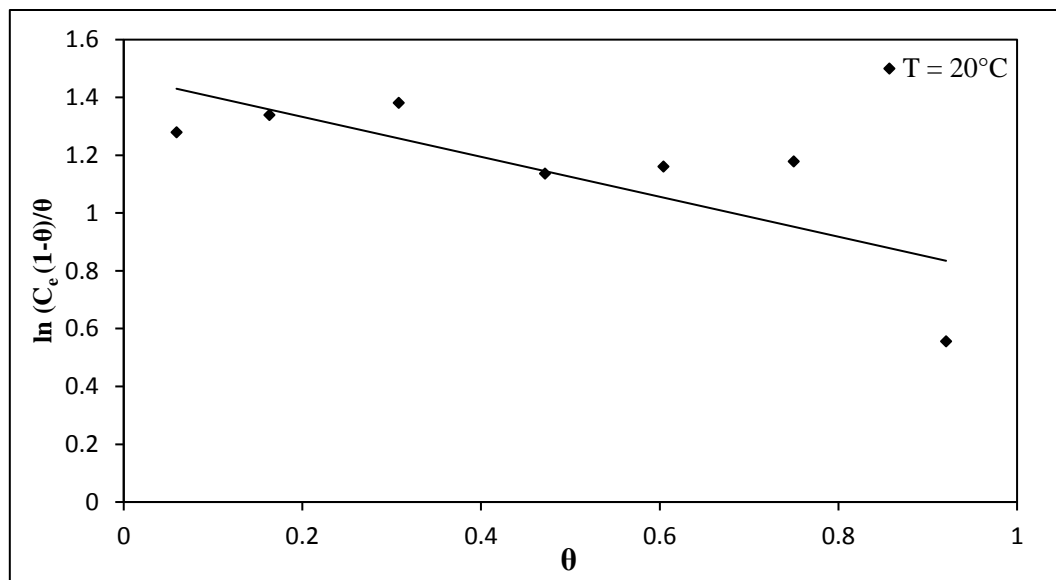


Figure IV-8 Modélisation d'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix selon l'équation de Fowler-Guggenheim à 20°C.

Tableau IV-7 Paramètres d'adsorption du BM par les CN à 20°C selon le modèle de Fowler-Guggenheim.

T (°C)	W (KJ/mole)	K _{FG} (L/mg)	R ²
20°C	-0.842	0.229	0.611

Les résultats obtenus montrent que :

- ✎ La valeur d'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées est négative ($W < 0$), ce qui indique que l'interaction entre les molécules adsorbées est attractive ;
- ✎ La valeur de coefficient de détermination est mauvaise ($R^2 = 0.611$) ; par conséquent on peut conclure que l'isotherme de Fowler-Guggenheim n'est pas applicable pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix.

IV.3. Modèles cinétiques d'adsorption

IV.3.1. Modèles de pseudo-premier, pseudo-second ordre et Elovich

La modélisation des cinétiques d'adsorption de BM par les CN à l'aide des modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre et Elovich pour différentes concentrations initiales est présentée sur les Figures IV-9, IV-10 et IV-11 respectivement. Les paramètres et les coefficients de détermination obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-8.

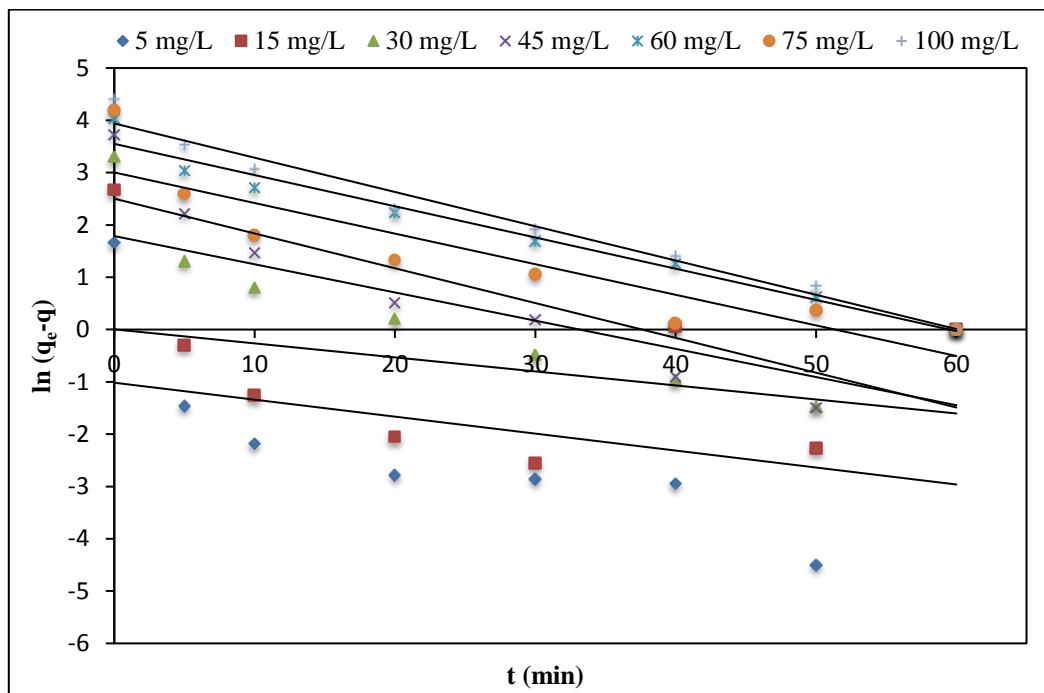


Figure IV-9 Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM par les CN à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre à différentes concentrations initiales.

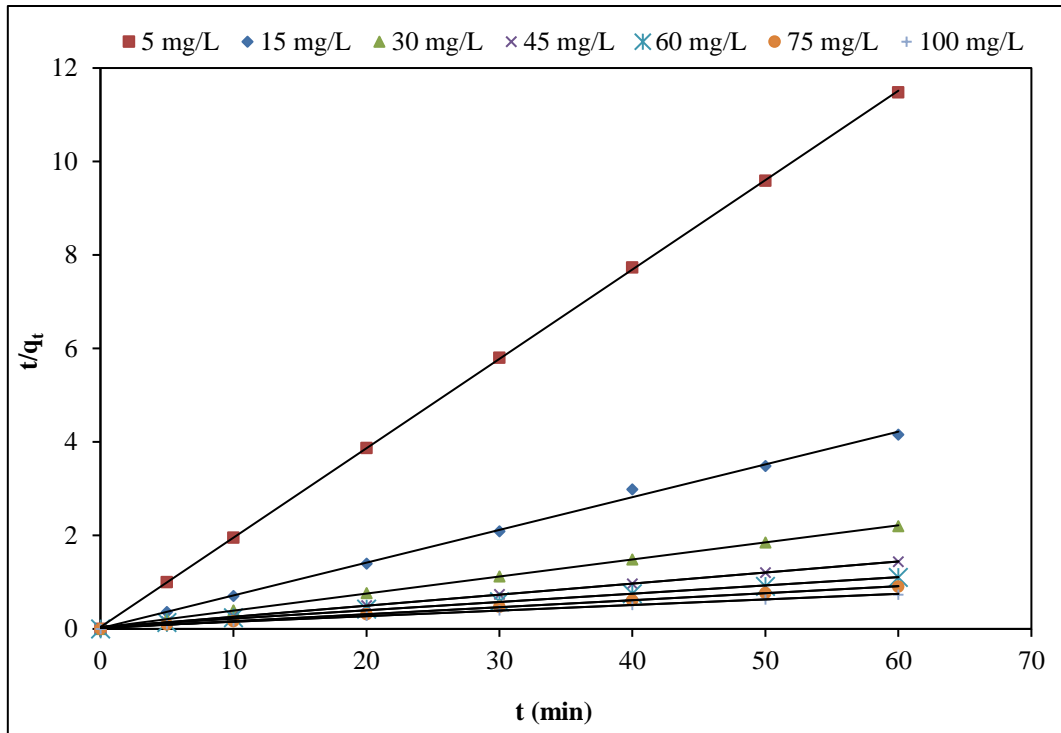


Figure IV-10 Modélisation d'adsorption du BM par les CN à l'aide du modèle de pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales.

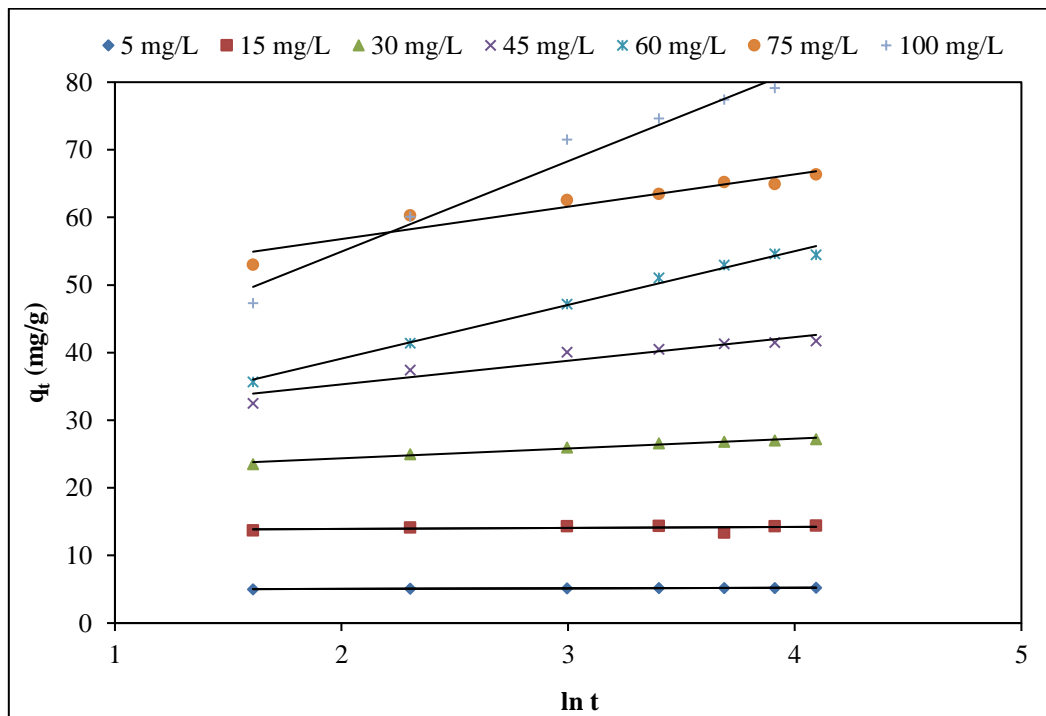


Figure IV-11 Modélisation d'adsorption de BM par les CN à 20°C selon Elovich à différentes concentrations initiales.

Tableau IV-8 Paramètres et coefficients de détermination des modèles de pseudo premier, second ordre et Elovich.

	C_0 (mg/L)	5	15	30	45	60	75	100
Pseudo-premier ordre	K_1 (min^{-1})	0.032	0.027	0.054	0.067	0.06	0.059	0.066
	$q_e^{\text{théo}}$ (mg/g)	0.362	1.004	5.971	12.21	34.82	20.16	51.43
	q_e^{exp} (mg/g)	5.226	14.44	27.23	41.73	56.47	66.36	81.46
	R^2	0.134	0.116	0.619	0.732	0.97	0.807	0.972
Pseudo-second ordre	K_2 (g/mg.min)	0.934	0.319	0.052	0.025	0.007	0.016	0.004
	$q_e^{\text{théo}}$ (mg/g)	5.227	14.27	27.39	42.19	56.49	66.67	83.33
	q_e^{exp} (mg/g)	5.226	14.44	27.23	41.73	56.47	66.36	81.46
	h (mg/g.min)	25.51	64.94	39.22	43.67	22.73	70.42	29.76
	R^2	1	0.998	0.999	0.999	0.997	0.999	0.996
Elovich	a (mg/g.min)	5E+24	3.17E+39	38E+5	11.49E+3	174.38	92.56E+3	110.14
	b (g/mg)	12.135	6.811	0.668	0.286	0.125	0.208	0.074
	R^2	0.918	0.111	0.977	0.911	0.991	0.916	0.974

D'après les Figures ci-dessus et les résultats regroupés dans le Tableau IV-8 on remarque que :

- ↳ Pour le modèle de pseudo-premier ordre les coefficients de détermination sont très mauvais contrairement à ceux déterminés par le modèle de pseudo-second qui sont très bons presque égaux à 1 pour les différentes concentrations testées ($R^2 \approx 1$), ce qui indique que la linéarisation est de bonne qualité pour le modèle de pseudo second-ordre. Les coefficients de détermination du modèle d'Elovich sont acceptables ($R^2 \geq 0.911$), sauf pour la concentration de 15 mg/L; mais ils restent plus grand que ceux de pseudo premier ordre ;
- ↳ Dans tous les cas, les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement par le modèle de Lagergren sont inférieures aux valeurs expérimentales. Tandis que les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre

calculées théoriquement par le modèle de pseudo-second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement ;

- ↪ La diminution des constantes de vitesse du pseudo-second ordre (K_2) avec l'augmentation de la concentration est due à la présence de très nombreuses molécules du bleu de méthylène, ce qui conduit à une compétition accélérée sur les sites d'adsorption [72] ;
- ↪ Toutes ces constatations indiquent que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix pour différentes concentrations initiales comparés par le modèle de pseudo premier ordre et Elovich. On peut conclure que les cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix sont de pseudo-second ordre.

IV.3.2. Modèles de Boyd et Weber et Morris

La modélisation d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix pour différentes concentrations initiales à 20°C par les équations de Boyd et de Weber et Morris est tracée sur les Figures IV-12 et IV-13. Et les paramètres et les coefficients de détermination du modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le Tableau IV-9.

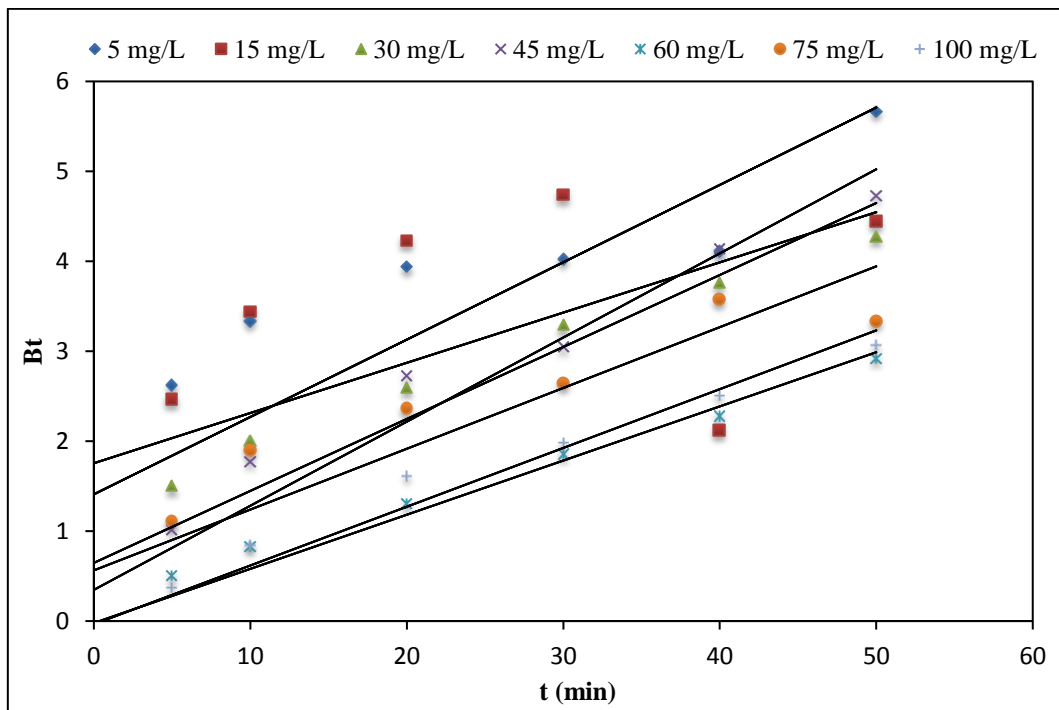


Figure IV-12 Evaluation du Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales à 20°C.

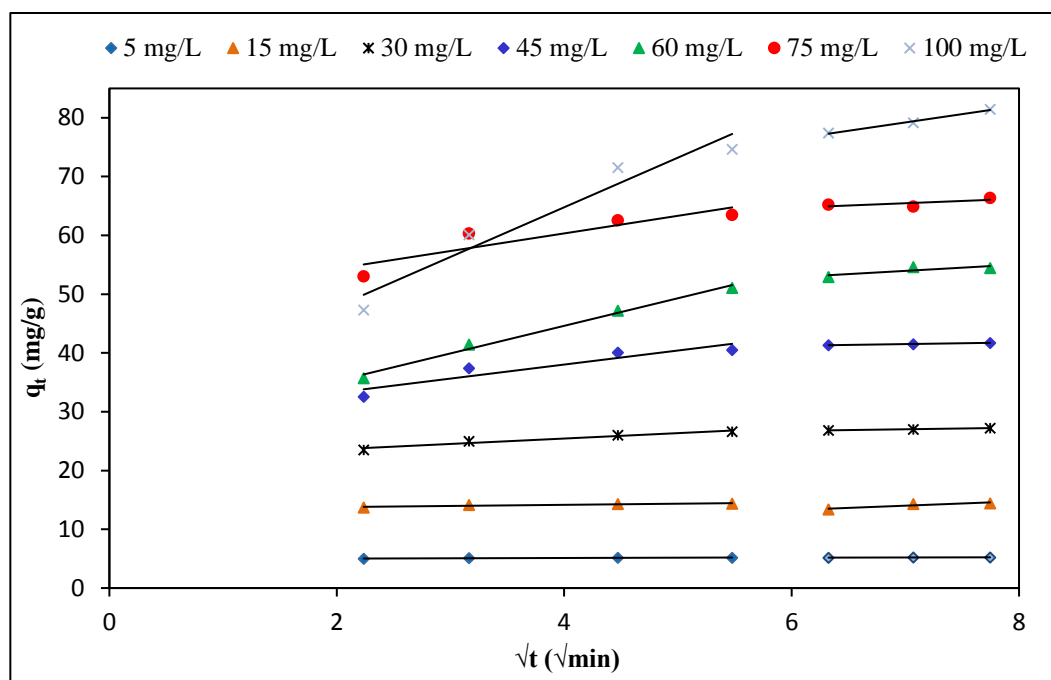


Figure IV- 13 Variation de quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes concentrations initiales de BM à 20°C.

Tableau IV-9 Paramètres et coefficients de détermination du modèle de Weber et Morris pour les différentes concentrations à 20°C.

Weber et Morris	C ₀ (mg/L)	5	15	30	45	60	75	100
	K ₁ (mg/g min ^{1/2})	0.051	0.192	0.920	2.387	4.691	2.994	8.443
	c ₁ (mg/g)	4.913	13.39	21.75	28.47	25.84	48.35	31.00
	R ₁ ²	0.817	0.815	0.956	0.863	0.990	0.813	0.941
	K ₂ (mg/g min ^{1/2})	0.036	0.748	0.269	0.283	1.093	0.772	2.831
	c ₂ (mg/g)	4.944	8.774	25.12	39.52	46.30	60.06	59.39
	R ₂ ²	0.916	0.844	0.979	0.991	0.708	0.527	0.987

A partir des Figures IV-12 et IV-13 et les résultats du Tableau IV-9, nous observons que :

- ❖ Pour le modèle de Boyd, toutes les droites obtenues ne passent pas par l'origine, alors l'hypothèse n'est pas vérifiée, ce qui confirme que la diffusion dans les pores n'est pas l'étape limitante, la diffusion externe est aussi impliquée dans le processus d'adsorption ;

- ❖ Les courbes obtenues par le modèle d'intraparticulaire ne passent pas par l'origine et elles sont multilinéaires contenant deux parties (segments), la première partie représentant la diffusion dans les macropores et la seconde représentant la diffusion des mésopores [43] ;
- ❖ La constante c augmente avec l'augmentation de la concentration, ceci indique que plus la valeur de c est grande, plus l'effet de la couche limite est important [43] ;

D'après ces constatations on peut conclure que ni la diffusion intraparticulaire ni la diffusion extraparticulaire ne contrôle le taux global d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix, les deux processus sont impliqués.

IV.4. Paramètres thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [78].

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [78] :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{IV-3})$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (\text{IV-4})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{IV-5})$$

Avec :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{IV-6})$$

Tel que :

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption ;

ΔH : L'enthalpie (J/mole) ;

ΔG : L'enthalpie libre (J/mole) ;

ΔS : L'entropie (J/mole.K) ;

T : Température (K) ;

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/mole.K) ;

Les paramètres thermodynamiques, la chaleur d'adsorption ΔH et l'entropie ΔS sont déterminés graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin [78]. La courbe obtenue est présentée par la Figure IV-14 et les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le Tableau IV-10.

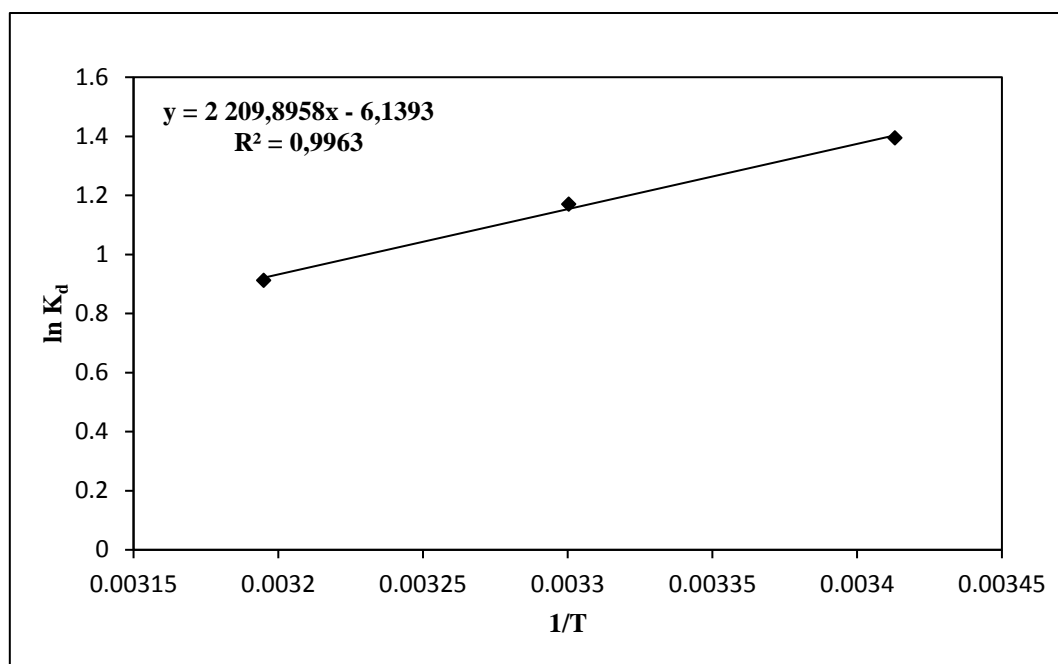


Figure IV-14 Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles des noix.

Tableau IV-10 Paramètres thermodynamiques.

Température (K)	ΔG (KJ/mole)	ΔH (KJ/mole)	ΔS (J/mole.K)
293	-3.42	-18.37	-51.04
303	-2.91		
313	-2.39		

D'après les résultats regroupés dans le Tableau IV-10, on remarque que :

- La valeur négative de ΔH (-18.37 KJ/mole) confirme que l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix est un processus exothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (< 40 KJ/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique [78] ;
- De même, les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le Tableau IV-10, montrent que le processus d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix est un processus spontané [78] ;
- La variation de l'entropie (ΔS) est négative et indique que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution [65].

IV.5. Conclusion

Cette étude nous a permis d'examiner en détail les isothermes pour l'adsorption du bleu méthylène par les coquilles de noix, où la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre donne une courbe avec une concavité tournée vers le bas, ce qui la rend identique à l'isotherme "de forme L" (dite Langmuir).

La modélisation des données d'équilibre d'isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix par les deux équations de Langmuir et Freundlich nous a indiqué que le modèle de Langmuir est plus adapté que celui de Freundlich. Tandis que le modèle de Temkin nous montre que le processus élémentaire d'adsorption est exothermique. De plus, les isothermes de D-R et Fowler-Guggenheim ne sont pas applicable pour cette adsorption.

L'étude de la cinétique d'adsorption de BM par les CN par les équations de pseudo-premier, pseudo-second ordre et Elovich, et par comparaison des coefficients de corrélations et des paramètres correspondants à ces modèles cinétiques, nous a permis de constater que les coefficients de corrélations du pseudo-second ordre sont les plus élevés (égaux presque à l'unité). De ce fait, les cinétiques d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles des noix sont de pseudo-second ordre.

L'application des modèles de Boyd et Webber et Morris ont montré que la diffusion intraparticulaire et la diffusion extraparticulaire, toutes les deux, contrôlent la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix. Il a été remarqué que la diffusion intraparticulaire est distribuée en deux régions : la première partie représente la diffusion dans les macropores la seconde représente la diffusion dans les mésopores.

L'étude des paramètres thermodynamiques nous a montré que l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles de noix est une adsorption physique, exothermique et spontanée.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'aptitude d'un adsorbant non conventionnel, d'origine naturel qui est les coquilles de noix (CN), a éliminé un colorant cationique, le Bleu de Méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses.

Les coquilles de noix ont été caractérisées en termes de fonction de surface (titrage de Boehm), indice du bleu de méthylène; indice d'iode; pH_{PZC} et l'infrarouge. Les résultats trouvés montrent que :

- Les valeurs de l'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène sont presque du même ordre de grandeur ($165.1 \text{ mg/g} \approx 141,03 \text{ mg/g}$), ce qui indique que les coquilles de noix possèdent des micro et mésopores et probablement des macropores.
- La valeur de pH_{PZC} était égale à 5; le titrage de Boehm révèle que la surface des coquilles de noix contient des fonctions acides et basique à des concentrations identiques. L'analyse par FTIR nous a confirmé la présence des fonctions basiques par les bandes vers 3400 nm et acides représenté par des fonctions carboxyliques par les bandes vers 3650-3590 nm.
- Une étude d'optimisation des conditions opératoires d'adsorption de colorant par les CN a été réalisée. Les conditions dont les coquilles de noix éliminent le maximum de colorant sont pour lesquels une masse d'adsorbant égale 0.1 g est agitée avec une solution de Bleu de méthylène à 15 mg/L de concentration initiale, un pH sans modification à 20°C pour une vitesse d'agitation de 400 tr/min. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très court il est estimé de 10 min. L'étude de l'effet de la température révèle que le processus d'adsorption est exothermique et qu'il s'agit probablement d'une physisorption. Pour des pH très acides l'adsorption n'est pas favorable, elle commence à s'améliorer pour des pHs supérieurs à 5. De plus, la capacité d'adsorption du BM augmente de 5.226 à 81.461 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du BM de 5 à 100 mg/L, alors que la force ionique agit favorablement sur l'élimination du colorant.

Les isothermes obtenues à différentes températures sont du type L (dite Langmuir), ce dernier indique une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé.

L'adsorption du bleu de méthylène par les coquilles de noix a été modélisée par plusieurs isothermes telles que : Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich, Kiselev et Fowler-Guggenheim. L'ajustement des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption du BM par le modèle de Langmuir est plus approprié que celui de Freundlich. La capacité maximale d'adsorption de la monocouche obtenue à différentes températures est comprise entre 81,96 et 99,1 mg/g. Le paramètre R_L est compris entre zéro et un ($0 < R_L < 1$) ce qui révèle que l'adsorption du Bleu de Méthylène par les coquilles est favorable.

La surface spécifique estimative calculée par la capacité d'adsorption du BM et représentant la surface engendrée par des méso et macropores, est de valeur importante pour un adsorbant naturel sans activation ($291,6 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les isothermes de D-R et Fowler-Guggenheim ne sont pas adaptés aux données d'équilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène par les CN. L'énergie moyenne d'adsorption calculée par la forme linéaire de D-R est inférieure à 8 KJ/mole, ce qui confirme que l'adsorption du BM par les CN est physique. La valeur d'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées calculée par l'isotherme de Fowler-Guggenheim est négative, montrant qu'il y a eu attraction entre les molécules adsorbées. La modélisation des données d'équilibre par les deux isothermes de Temkin et Kiselev montre que le processus élémentaire d'adsorption est exothermique et qu'il y a eu formation de complexe entre les molécules adsorbées respectivement.

L'étude cinétique a été réalisée en appliquant plusieurs modèles cinétiques aux résultats d'adsorption du BM par les CN (pseudo-premier et pseudo-second ordre et Elovich). Les résultats obtenus montrent que le modèle de Blanchard donne un meilleur ajustement des résultats expérimentaux, indiquant que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les coquilles des noix est de pseudo-second ordre.

Le mécanisme d'adsorption a été étudié en appliquant les deux modèles cinétiques de Weber et Morris et l'équation de Boyd, il a été trouvé que la diffusion intraparticulaire et la diffusion extraparticulaire sont impliquées dans le contrôle du taux global d'adsorption du BM par les CN et que la diffusion intraparticulaire est divisée en deux régions : la première partie

représentant la diffusion dans les macropores et la seconde représentant la diffusion dans les mésopores.

L'étude thermodynamiques nous a montré que l'adsorption du bleu de méthylène par les coquilles de noix est physique exothermique, spontanée.

Enfin, nous pouvons conclure, que les coquilles de noix peuvent être utilisées efficacement comme adsorbant, sans aucun traitement, pour l'élimination du BM à partir de solution aqueuse, cet adsorbant est disponible et bon marché.

Références bibliographiques

- [1] Subramanian Natarajan, Hari C. Bajaj, and Rajesh J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process” *Journal of Environmental sciences*, pp. 201–222, 2018.
- [2] Thielle Nayara Vieira de Souza et al, “Adsorption of basic dyes onto activated carbon: experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors” *Applied surface science*, pp. 662–670, 2018.
- [3] NAIT MERZOUG Nesrine, “application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques” *Faculté des Sciences Et La Technologie, Département des Sciences de la matière, Chimie physique et analytique*, 2013-2014.
- [4] R. M. Christie, *Colour chemistry*, Heriot-Watt University, scottish Borders Campus, Galashiels, UK, Royal society of Chemistry,. Accessed on: 2012.
- [5] Nour BOUANIMBA, “Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 ” *Université - Constantine 1, faculté des sciences exactes, département de chimie*, 2014.
- [6] REFFAS ABDELBAKI, “Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café” *Université Mentouri-constantine*, 2010.
- [7] HALIMA CHENINI, “Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique Orange G en milieu aqueux homogène et hétérogène” *Université Mentouri-Constantine, Faculté des sciences exactes, département de chimie*, 2012.
- [8] Lamri NAIDJA, “Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption” *université Mentouri de Constantine, Faculté des sciences exactes, Département de chimie*, 2010.
- [9] Klaus Hunger, *Industrial Dyes: Production, properties, applications*: Wiley-VCH, 2003.
- [10] GOUARIR Borhane, “Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimique, en milieu aqueux” *Diplome de Magister, université constantine 1, Faculté des sciences exactes, Département de chimie*.
- [11] “Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels” pp. 4–9, 2006.

- [12] Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, and Mohammed LOUKILI, “Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène” *International Journal of Innovation and Applied Studies*, pp. 272–279, 2 jui 2016.
- [13] Melle Fatima Zahra SAIDI, “Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d’Oxydation Avancée” *Diplome de Magister en chimie, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen*, 2013.
- [14] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, and M. P. Evstigneev, “Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution” *Spectrochimica acta*, pp. 693–697, 2006.
- [15] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, “Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue” *Journal of Quantum Information Science*, pp. 69–72, 2011.
- [16] Kabita Dutta, Subrata Mukhopadhyay, Sekhar Bhattacharjee, Basab Chaudhuri, “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 57–71, 2001.
- [17] N. Hegyesi, R. T. Vad, and B. Pukánszky, “Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge” *Applied Clay Science*, pp. 50–55, 2017.
- [18] Tanja Kurbus, Yness March Slokar, Alenka Majcen Le Marechal, “The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II” *Dyes and Pigments* 54, pp. 67–78, 2002.
- [19] Nora Sedira, “Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes” *Diplome de Magister en chimie physique et analytique, Université Mohamed Chérif Massaadia, Souk-Ahras*, 2012-2013.
- [20] Naziha LADJAL, “Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques” *Diplome de Madistere en chimie, Université de M’sila*, 2013.
- [21] Samia SAAIDIA, “Dégradation d’un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage” *Diplome de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba*, 2018.
- [22] GUECHI El-Khamssa, “Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût” *Diplome de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba*, 2013.

Références bibliographiques

- [23] Bahia MEROUFEL, “Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes” Docteur de l’Université de Lorraine, Université de Lorraine, 2015.
- [24] DALI YOUCEF Lamia, “Purification et caractérisation de l'attapulгите algerienne. application a l'adsorption du bleu de méthylène,” Diplome de magister en chimie des matériaux, Université d'Oran, 2012.
- [25] Baghriche OUALID, “Contribution de methodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de methylène et rouge Congo) en solution aqueuse” Diplome de magister, université Mentouri de Constantine, Faculté des sciences exactes, Departement de chimie, 2005.
- [26] Hadj Abdelkader née Benselka Naima, “Synthèses d’argiles anioniques ($MgFeCO_3$)par coprécipitation et dégradation thermique de l’urée et applications à l’élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles” Diplome doctorat en sciences, Université des sciences et de la technologie USTO « Mohamed Boudiaf », 2014-2015.
- [27] Noureddine BARKA, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté” Grade de Docteur en sciences, Université IBN ZOHR, Faculté des sciences, AGADIR, 2008.
- [28] NORDINE Narimane, “Etude expérimentale du potentiel d’adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique” Diplome de Doctorat, Université Djillali Liabes, faculté des sciences exactes- Sidi bel abbès, 2017-2018.
- [29] DERROUCHE Née TOUILEB Farida, “Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales” Diplome de Magister, Université M'hamed Bougera- Boumerdes, 2006-2007.
- [30] Kaidari Amina, “Etude de l’effet de substitution du métal divalent sur les propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires” Diplome de Magister, Université Mohamed boudiaf-Oran, 2016-2017.
- [31] Zoubida SMAHI Née SENOUCI-BEREKSI, “Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques” Diplome de Doctorat en sciences, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, 2017.

- [32] Mustapha DJEBBAR, “Argile deMaghnia : purification et adsorption de polluants” Pour obtenir le grade de Doctorat en sciences, Faculté de chimie, Faculté des sciences, Université d'Oran, 2013-2014.
- [33] W. Aboussaoud, “Étude du rôle d’adsorbants alumino-silicatés dans un procédé d’ozonation d’eaux usées pétrochimiques” Doctorat, Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique - Toulouse, 2014.
- [34] International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)” pp. 1739–1758, 1994.
- [35] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement” Journal of Applied Geochemistry, pp. 249–275, 2006.
- [36] Khaled Cheikh NEBAGHE, “Adsorption de Cu(II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation” Doctorat en sciences et techniques, Université Abdelmalek Essaïd, Faculté sciences et techniques- Tanger, 2016.
- [37] CHEKIROU WASSILA, “Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption” Diplome de doctorat en sciences en physique, université constantine Faculté des sciences exactes, Département de physique, 2008.
- [38] Chawki Djelloul, “Experimentation, Modélisation et Optimisation de l'adsorption des effluents textiles” Diplome de docteur en chimie industrielle, Université Mohamed Khider de Biskra 2014.
- [39] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems” Chemical Engineering Journal, pp. 2–10, 2010.
- [40] BOUZID Samia, “Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums” Diplome de Doctorat en sciences en chimie, Université Mohamed boudiaf- Oran, 2014-2015.
- [41] Mohamed ZARROUKI, “Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif” Diplome de doctorat, de l'institut national polytechnique de grenoble et de l'école nationale supérieure des mines de SAINT-ETIENNE, 1990.

- [42] Nadjet HAGJ SALAH, “Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe” Docteur en science, université de Grenoble et université Mentouri de Constantine, 2005-2006.
- [43] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, and A. Celzard, “Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties” *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 276–284, 2008.
- [44] Rahmi, Ishmatollahi, and Mustafa Irfan, “Methylene blue removal from water using H₂SO₄ crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads” *Microchemical Journal*, pp. 397–402, 2019.
- [45] L. Mouni et al., “Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies” *Applied Clay Science*, pp. 38–45, 2018.
- [46] L. Meili et al., “Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling” *Progress in biophysics and molecular biology*, pp. 60–71, 2019.
- [47] A. A. Narvekar, J. B. Fernandes, and S. G. Tilve, “Adsorption behavior of methylene blue on glycerol based carbon materials” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. 1714–1725, 2018.
- [48] Lu Kun et al., “Adsorption behavior and mechanism of Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Adsorption of methylene blue” *Journal of colloid and interface science*, pp. 553–562, 2018.
- [49] Mohammed Khaled Bechki, “Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix” thèse en vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat en science, Faculté des mathématiques et des sciences de la matière, Département de chimie, Université Kasdi Merbah-ouargla-, 2018.
- [50] Noix : cuillette, conservation, consommation et idées recettes! <http://www.de-la-fourchette-aux-papilles-estomacques.fr/article-36611597.html>.
- [51] Siragi D. B. MAAZOU, Halidou I. HIMA, Maman Mousbahou MALAM ALMA, Zanguina ADAMOU et Ibrahim NATATOU, “Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites aegyptiaca*” *Int. J. Bio. Chem. Sci*, pp. 3050–3065, 2017.
- [52] Ousmaila Sanda Mamane Adamou Zanguina Ibrahim Daou Ibrahim Natatou, “Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de

- Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana” Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, pp. 59–67, 2016.
- [53] Cédric Telegang Chekem, “Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l’eau par voie solaire” Pour obtention du diplôme de Doctorat, université de Perpignan via Domitia, 2017.
- [54] Mme BELAYACHI Amel, “Etude de la fonctionnalisation de la surface de quelques supports adsorbants” pour l’obtention du Diplôme de doctorat en sciences, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem, Faculté des sciences et de la technologie, Département de génie des procédés, 2016.
- [55] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, “Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL” Journal of Hazardous Materials, pp. 779–788, 2010.
- [56] M. Domingo-García, F. J. López Garzón, and M. J. Pérez-Mendoza, “On the characterization of chemical surface groups of carbon materials” Journal of colloid and interface science, pp. 116–122, 2002.
- [57] BENZEKRI BENALLOU Mokhtar, “Modélisation d’une colonne d’adsorption garnie de charbon actif granulé” Thèse pour l’obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem, 2018.
- [58] Mme ATTOUTI Salima, “Activation de deux algues mediterraneennes par diverses méthodes pour l’élimination de colorants” Thèse pour l’obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Université abdelhamid ibn badis de mostaganem, Faculté des sciences et de la technologie, Département de génie des procédés, 2013.
- [59] Drissa Bamba, Bini Dongui, Albert Trokourey, Guessan Elogne Zoro, Grah Patrick Athéba, Didier Robert, Jean Victor Wéber, “Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d’un test de dépollution d’une eau contaminée au diuron” Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 2009.
- [60] NAIMA GHERBI, “Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels” En vue de l’obtention du Doctorat en sciences en génie des procédés, Faculté des sciences de l’ingénieur, Département de chimie industrielle, 2008.

- [61] “Table des fréquences de vibration caractéristiques en IR,” Université Mohammed V-Agdal, Faculté des sciences, SMC5, spectroscopie, Tables IR.
- [62] Tables des vibrations en infrarouge <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/ir-table.htm>.
- [63] Mlle YAHIAOUI Nouara, “Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif” Mémoire de Magister, Faculté des sciences, Département de chimie, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 2012.
- [64] CHELOUCHE Salim, “Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS” Pour obtention du Diplôme de Magister, Faculté de Technologie, Département d'Electronique, Université Ferhat Abbas-Setif-, 2012.
- [65] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel, “Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)” *J. Mater. Environ. Sci*, 2014, 2014.
- [66] Mira Abdallah et al, “Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules (Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus)” *J. Mater. Environ. Sci*, pp. 4036–4048, 2016.
- [67] Z. Yin, Y. Wang, and J. San, “Adsorption behavior of hydroxypropyl guar gum onto montmorillonite and reducing adsorption in the reservoir” *Applied Clay Science*, pp. 123–130, 2018.
- [68] Mohamed LAABD et al, “Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Title)” *J. Mater. Environ. Sci*, pp. 1049–1059, 2015.
- [69] A. P. Cione, C. C. Schmitt, M. G. Neumann, and F. Gessner, “The Effect of Added Salt on the Aggregation of Clay Particles” *Journal of colloid and interface science*, pp. 205–209, 2000.
- [70] M. Fedoseeva, P. Fita, A. Punzi, and E. Vauthey, “Salt Effect on the Formation of Dye Aggregates at Liquid/Liquid Interfaces Studied by Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation” *J. Phys. Chem. C*, pp. 13774–13781, 2010.

- [71] M. Doğan, Y. Özdemir, and M. Alkan, “Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite” *Dyes and Pigments*, pp. 701–713, 2007.
- [72] W. S. Wan Ngah, N. F. M. Ariff, A. Hashim, and Hanafiah, Megat Ahmad Kamal Megat, “Malachite Green Adsorption onto Chitosan Coated Bentonite Beads: Isotherms, Kinetics and Mechanism” *Clean Soil Air Water*, pp. 394–400, 2010.
- [73] A. Ozcan, C. Omeroğlu, Y. Erdoğan, and A. S. Ozcan, “Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 173–179, 2007.
- [74] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 381–394, 2007.
- [75] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya, and O. DADA, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk” *Journal of applied Chemistry*, pp. 38–45, Nov-Dec 2012.
- [76] Oualid Hamdaoui et Emmanuel Naffrechoux, “Etude des équilibres et de la cinétique d'adsorption du cuivre Cu(II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté” *Lebanese Science Journal*, pp. 59–68, 2005.
- [77] SAOUDI Samiha et HAMOUMA Ouezna, “Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié” En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie Spécialité : Analyse, Université A. MIRA - Bejaïa - Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, 2012-2013.
- [78] B. Benguella and A. Yacouta-Nour, “Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin” *Comptes Rendus Chimie*, pp. 762–771, 2009.

Annexe

☞ Préparation de la solution mère de BM (1 g/L)

Dans une fiole de 1000 mL, on dissout 1 g du bleu de méthylène dans une quantité d'eau distillée, puis on agite par un barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge (cette solution doit être conservée à l'abri de la lumière).

☞ Préparation des différentes concentrations initiales du BM à partir de la solution mère

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère du BM (1 g/L = 1000 mg/L) ;

V_1 : Volume nécessaire qui doit être prélevé (mL) ;

C_2 : Concentration du BM qui nous voulons préparer (mg/L) ;

V_2 : Volume que nous désirons préparer en mL.

Exemple

Préparation d'une solution de 15 mg/L à partir la solution mère du BM dans une fiole de 100 mL.

$$V_1 = (15 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}) / (1000 \text{ mg/L}) = 1.5 \text{ mL}$$

☞ Préparation de la solution de HCl (0.1 mole/L)

- Calculer la concentration initiale de HCl

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} = \frac{d \times \rho \times P}{100 \times MM}$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{d \times P \times \rho_{\text{eau}}}{100 \times MM} = \frac{1.19 \times 38 \times 1000}{100 \times 36.46} = 12.4 \text{ mole /L}$$

Après avoir calculé la concentration en HCl, nous pouvons préparer toutes les concentrations dont nous avons besoin selon l'équation suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

C_1 : Concentration initiale de HCl (= 12.4 mole/L) ;

V_1 : Volume nécessaire qui doit être prélevé (mL) ;

C_2 : Concentration de HCl désirons préparer (mole/L) ;

V_2 : Volume désirons atteindre.

- Calcule le volume de HCl (12.4 mole/L) nécessaire pour préparer une concentration de 0.1 mole/L de HCl :

$$V_1 = (0.1 \text{ mole/L} \times 100 \text{ mL}) / (12.4 \text{ mole/L}) = 0.806 \text{ mL}$$

Donc le volume de HCl (12.4 mole/L) nécessaire pour préparer une concentration de 0.1 mole/L dans une fiole de 100 mL est 0.806 mL.

🔗 Préparation de la solution de NaOH (0.1 mole/L)

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de NaOH nécessaire pour préparer concentration qui nous voulons préparer (g) ;

C : Concentration de NaOH qui nous désirons préparer (= 0.1 mole/L) ;

MM : Masse molaire de NaOH (= 40 g/mole) ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer (= Volume de la fiole utiliser) en mL.

$$m = 0.1 \times 40 \times 100 \times 10^{-3} = 0.4 \text{ g}$$

Dans une fiole de 100 mL, on dissout 0.4 g de NaOH dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

🔗 Préparation des solutions de KCl à différentes concentrations initiales avec 15 mg/L de BM

- Préparation d'une concentration de 20 mg/L de KCl avec 15 mg/L de BM

$$20 \text{ mg} \longrightarrow 1\text{L} (= 1000 \text{ mL})$$

$$m \longrightarrow 100 \text{ mL}$$

$$m = (100 \times 20 \times 10^{-3}) / 1000 = 0.002 \text{ g}$$

Dans une fiole de 100 mL, on ajoute 1.5 mL de la solution mère de BM (pour préparer une concentration de 15 mg/L) avec une quantité d'eau distillée, puis on ajoute 0.002 g de

KCl et on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

☞ Préparation de la solution de NaCl de 0.01 mole/L

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de NaCl nécessaire pour préparer concentration qui nous désirons préparer (g) ;

C : Concentration de NaCl qui nous cherchons à préparer (= 0.01 mole/L) ;

MM : Masse molaire de NaCl (= 58.5 g/mole) ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer en mL.

$$m = 0.01 \times 58.5 \times 500 \times 10^{-3} = 0.2925 \text{ g}$$

Dans une fiole de 500 mL, on dissout 0.2925 g de NaCl dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

☞ Préparation de solution d'iode (0.02 N)

$$N = Z \times C \quad \Rightarrow \quad C = \frac{N}{Z}$$

C : Concentration (mole/L) ;

N : Normalité (0.02 N) ;

Z : Nombre d'équivalent d'iode.

$$\Rightarrow C = \frac{0.02}{2} = 0.01 \text{ mole/L}$$

Nous avons aussi :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de I₂ nécessaire pour préparer concentration qui nous voulons préparer (g) ;

C : Concentration de I₂ qui nous désirons préparer (= 0.01 mole/L) ;

MM : Masse molaire de I₂ (= 253.81 g/mole) ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer (= Volume de la fiole utiliser) en mL.

$$m = 0.01 \times 253.81 \times 250 \times 10^{-3} = 0.63 \text{ g}$$

Dans une fiole de 250 mL, on dissout 0.63 g de I_2 dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

☞ **Préparation de solution de Na_2CO_3 (0.01 mole/L)**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de Na_2CO_3 nécessaire pour préparer concentration qui nous voulons préparer (g) ;

C : Concentration de Na_2CO_3 qui nous désirons préparer (= 0.01 mole/L) ;

MM : Masse molaire de Na_2CO_3 (= 106 g/mole) ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer en mL.

$$m = 0.01 \times 106 \times 250 \times 10^{-3} = 0.265 \text{ g}$$

Dans une fiole de 250 mL, on dissout 0.265 g de Na_2CO_3 dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

☞ **Préparation de solution de $NaHCO_3$ (0.01 mole/L)**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de $NaHCO_3$ nécessaire pour préparer concentration qui nous voulons préparer (g) ;

C : Concentration de $NaHCO_3$ qui nous désirons préparer (= 0.01 mole/L) ;

MM : Masse molaire de $NaHCO_3$ (= 84 g/mole) ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer (= Volume de la fiole utiliser) en mL.

$$m = 0.01 \times 84 \times 250 \times 10^{-3} = 0.21 \text{ g}$$

Dans une fiole de 250 mL, on dissout 0.21 g de $NaHCO_3$ dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

☞ **Préparation de solution de $Na_2S_2O_3$ (0.01 mole/L)**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MM \times V} \quad \Rightarrow \quad m = C \times MM \times V$$

m : Masse de $Na_2S_2O_3$ nécessaire pour préparer concentration qui nous voulons préparer (g) ;

C : Concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qui nous désirons préparer (= 0.01 mole/L) ;

MM : Masse molaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [= 248.18 g/mole (sous la forme hydraté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)] ;

V : Volume qui nous cherchons à préparer (= Volume de la fiole utiliser) en mL.

$$m = 0.01 \times 248.18 \times 250 \times 10^{-3} = 0.62 \text{ g}$$

Dans une fiole de 250 mL, on dissout 0.62 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans une quantité d'eau distillée et puis on agite par barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge.

↳ Préparation des indicateurs colorés (phénolphtaleine, bleu de bromothymol et Amidon)

Dans une fiole de 100 mL, on dissout 0.5 g d'indicateur coloré désiré dans une quantité d'eau distillée de 25 mL, puis on agite par un barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole par l'éthanol puis on l'enlève et on complète au trait de jauge (par la solution d'éthanol).

Summary

The aims objective of this work is to study the removal of Methylene Blue (MB) from aqueous solutions on a by-product, a nutshells (NS), a natural available adsorbent and low cost. The physicochemical characterization of adsorbent by various analyzes shows that the iodine number is of the same order of magnitude as the Methylene Blue index ($165.1 \text{ mg/g} \approx 141.03 \text{ mg/g}$), the Boehm titration reveals that the NS surface includes acidic and basic functions at almost identical concentrations; the pH of zero point charge is equal to five. The influence of different experimental parameters on the MB adsorption by the NS has shown that the amount of MB adsorbed per adsorbent mass unit decreases as adsorbent mass increases, but increases with increasing initial MB concentration. The optimum solution temperature was 20°C . The adsorption capacity of the NS is low at very acidic pH and the maximum amount of MB adsorbed (95.10 %) was measured at pH without modification which equals to six. The presence of the salt (KCl) in solution promotes the adsorption of MB by the NS.

The modeling of MB adsorption isotherms by the NS shows that the adsorption isotherms obtained are of the L shape (Langmuir), indicating a high affinity between the adsorbent and the adsorbate. The modeling of equilibrium data by the two Langmuir and Freundlich equations indicated that the Langmuir model is more suitable for equilibrium data than Freundlich with a maximum capacity adsorption of monolayer of the order of 99.1 mg/g . While the Temkin model has shown us that, the elementary adsorption process is exothermic. The D-R and Fowler-Guggenheim isotherms cannot model the adsorption equilibrium of MB data by the NS. However, the Kiselev isotherm informs us that there is formation of complex between the adsorbed molecules.

The modeling of adsorption kinetics of MB on NS by the Elovich equations, pseudo-first and pseudo-second order shows that the adsorption kinetics is pseudo-second order. The application of the Boyd and Webber and Morris model allowed us to conclude that both intraparticle and extraparticle diffusion control the adsorption process of MB by NS.

The thermodynamic study has shown us that adsorption of MB by NS is a physical, exothermic and spontaneous adsorption.

Key words : Adsorption, Methylene blue, Nutshells, Isotherm, Kinetics.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة لصبغة أزرق الميثيلان (BM) من المحاليل المائية، بواسطة منتج ثانوي، قشور الجوز (CN)، وهو مادة مازة طبيعية متوفرة وبتكلفة منخفضة. يُظهر التوصيف الفيزيوي- كيميائي لأصداف الجوز من خلال تحليلات مختلفة أن رقم البيود له نفس درجة حجم مؤشر أزرق الميثيلان (165.1 مغ/غ \approx 141.03 مغ/غ) ، معايرة Boehm كشفت أن سطح CN يحتوي على وظائف حمضية وأساسية بتركيزات متطابقة تقريباً، ونقطة الصفر لشحنة الرقم الهيدروجيني هي 5. أظهرت دراسة تأثير مختلف العوامل التجريبية امتزاز BM من قبل CN أن الكمية الممتازة عند التكافؤ تنخفض مع زيادة كتلة قشور الجوز، ولكن هذه الأخيرة تزداد بزيادة تركيز أزرق الميثيلان. درجة الحرارة الأمثل هي 20 درجة مئوية. قدرة امتزاز CN تنخفض عند المجال الحمضي للمحلول ، تم قياس الحد الأقصى لإزالة الصبغة ب 95.10 % عند درجة الحموضة دون تعديل التي تساوي 6. وجود الملح (KCl) في محلول يعزز امتزاز BM بواسطة CN.

يُظهر نمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز BM من قبل CN أن متساوي درجة حرارة الامتزاز التي تم الحصول عليها هي من النوع (Langmuir) L، مما يشير إلى درجة تقارب عالية بين الممتز و الماز. أشار نمذجة بيانات التوازن لعازل درجة حرارة الامتزاز بواسطة معادلتى Langmuir و Freundlich إلى أن نموذج Langmuir مناسب أكثر لبيانات التوازن من Freundlich مع قدرة امتزاز قصوى 99.1 مغ/غ. بينما أوضح لنا نموذج Temkin أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة. لا تستطيع متساوي الحرارة D-R و Fowler-Guggenheim صياغة بيانات توازن امتزاز BM بواسطة CN. بينما تخبرنا الأيزوثرم Kiselev أنه كان هناك تكوين معقد بين الجزيئات الممتازة.

يُظهر نمذجة حركية الامتزاز لـ BM على NC بواسطة معادلات Elovich، و الشبه الحركية الأول والثاني حركية الامتزاز هي من الدرجة الثانية. سمح لنا تطبيق نموذج Boyd و Webber and Morris أن نستنتج أن كلا من الانتشار داخل الجسيمات و الانتشار خارج الجسيمات يتحكم في عملية امتزاز BM بواسطة CN. أظهرت لنا الدراسة الديناميكية الحرارية أن امتزاز BM بواسطة CN هو امتزاز مادي، طارد للحرارة و عفوي. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، أزرق الميثيلان، أصداف الجوز، الايزوثرم، الحركية.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination de solution aqueuses d'un colorant cationique, le Bleu de Méthylène (BM) sur un sous-produit, les Coquilles de Noix (CN), un adsorbant naturel disponible et à faible coût. La caractérisation physicochimique des coquilles de noix par différentes analyses montre que l'indice d'iode est du même ordre de grandeur que l'indice de bleu de méthylène ($165.1 \text{ mg/g} \approx 141,03 \text{ mg/g}$), le titrage de Boehm révèle que la surface des CN comprend des fonctions acides et basiques à des concentrations presque identiques, le pH de point de charge zéro est égal 5. L'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'adsorption du BM par les CN a montré que la quantité de BM adsorbée par unité de masse des CN diminue quand la masse d'adsorbant augmente, par contre elle augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM. La température de la solution optimale était 20°C . La capacité d'adsorption des CN est faible à pH très acides et le retrait maximal de BM (95.10 %) a été mesuré à pH sans modification qui égale à 6. La présence du sel (KCl) en solution favorise l'adsorption du BM par les CN.

La modélisation des isothermes d'adsorption du BM par les CN montre que les isothermes d'adsorption obtenues sont du type L (Langmuir), indiquant une affinité élevée entre l'adsorbant et l'adsorbat. La modélisation des données d'équilibre d'isothermes d'adsorption par les deux équations de Langmuir et Freundlich nous a indiqué que le modèle de Langmuir est plus adapté aux données d'équilibres que celui de Freundlich avec une capacité maximale d'adsorption de la monocouche de l'ordre de $99,1 \text{ mg/g}$. Tandis que le modèle de Temkin nous a montré que le processus élémentaire d'adsorption est exothermique. Les isothermes de D-R et Fowler-Guggenheim ne peuvent pas modéliser les données d'équilibre d'adsorption du BM par les CN. Alors que l'isotherme de Kiselev nous informe qu'il y a eu formation de complexe entre les molécules adsorbées.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur les CN par les équations d'Elovich, pseudo-premier et pseudo-second ordre montre que la cinétique d'adsorption est de pseudo-second ordre. L'application du modèle de Boyd et Webber et Morris nous a permis de conclure que les deux diffusions intraparticulaire et extraparticulaire contrôlent le processus d'adsorption du BM par les CN.

L'étude thermodynamique nous a montré que l'adsorption du BM par les CN est une adsorption physique, exothermique et spontanée.

Mots clés : Adsorption, Bleu de Méthylène, Coquilles de Noix, Isotherme, Cinétique.

